

6.1
187

电渗析工程

ELECTRODIALYSIS ENGINEERING

张维润等 著

科学出版社

电
渗
析
工
程
学

ELECTRODIALYSIS ENGINEERING

0646

1223

出
版
社

ISBN 7-03-004894-6

P · 853

定价: 28.00 元

电 渗 析 工 程 学

张维润 等著

科 学 出 版 社

1995

(京)新登字 092 号

内 容 简 介

本书简明叙述了电渗析的基础理论、离子交换膜的性能与测试方法,而且着重讨论了电渗析装置、应用部件和工艺系统的设计。本书总结了我国在电渗析科研和生产应用方面的成果与经验,也概括了国外的最新发展,对我国正在发展中的电渗析领域的研究有重要意义,有助于天然水淡化、海水浓缩制盐、废水处理、水净化等领域各项技术的发展。

电渗析工程学

张维润 等著

责任编辑 赵徐懿 周 钢

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

上海人保印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

★

1995 年 12 月第 一 版 开本:787×1092 1/16

1995 年 12 月第一次印刷 印张:26

印数:1—2400

字数:595 000

ISBN 7-03-004894-6/P·853

定价: 28.00 元

前 言

电渗析是以溶液中的离子选择性地透过离子交换膜为特征的高效分离技术,属当代高技术之一。我国电渗析技术的研究起始于 1958 年,迄今已有 30 余年的历史。在膜法分离技术中,我国的发展情况与国外先进国家相似,电渗析技术开发得较早,应用得较广泛。它在海水淡化、苦咸水淡化和纯水制备等领域应用获得成功以后,迅速扩展到废水处理和化工分离领域,同时工艺技术也日臻完善。为适应电渗析技术推广普及的需要,中国海水淡化和水再利用学会自 1982 年成立以来,每年都举办全国电渗析技术培训班。为此,学会办公室委托编写一本教材,这样由本书执笔者分章编写,最后由张维润统编而成的《电渗析工程基础讲义》便在 1984 年问世了。本书就是在此基础上,听取多方面的意见,增补章、节,后经主编反复修改而成的。

各章的编写者都是从事电渗析技术研究 20 余年的中年技术骨干,经验丰富,各有所长。本书主编张维润(第一章,第八章)是学会专聘电渗析培训班教师、聚丙烯编织网大型电渗析器研制组组长,对电渗析技术具有较全面的基础理论知识与实践经验;姚复宝(第七章)是 60 年代全国海水淡化科技攻关上海会战点主要技术骨干,后又对频繁倒极电渗析的工艺参数进行过较系统的研究,研究成果已投入工程应用;钟学文(第五章)从事电渗析流体力学的研究多年,为电渗析器的设计提供了依据;曲敬绪(第六章,第九章第四、五节)专门从事电渗析电极电化性能的研究,尤其经他改进后的钛涂钌电极已为我国电渗析厂家广为采用;薛德明(第四章,第九章第一—三节、六—十一节)对电渗析传质的国外文献掌握得较全面,并进行过大量的试验,目前还在进行重金属离子透过离子交换膜迁移规律的研究;李仲钦(第二章)是我国最早以涂浆法制备氯纶离子交换膜的少数科技人员之一;莫剑雄(第三章)长期进行膜性能测试的研究,曾建立了几种新的测试方法。

本书的最大特色是以总结自己的经验为主。它是编著者所在单位数十名电渗析专业人员 20 余年科研成果和实践经验的结晶。本书比较系统地叙述了电渗析基础理论和应用技术,对坚持多年研究的课题内容写得比较详尽。如电渗析传质、电渗析器流体力学、电渗析电极以及离子交换膜传质特性的测定方法等重要内容,在国内外已出版的电渗析书籍中仅有很少的叙述。为增加本书的实用性,在许多章节中,尽量举出了设计实例和应用实例。

我作为本书的主审,希望本书的出版能进一步促进我国电渗析技术的提高与普及,使这一高技术为我国四化建设发挥更大的效益。目前在世界范围内高性能离子交换膜的研制与电渗析技术的应用领域都在不断地发展,希望再版时能以更丰富的内容奉献给广大读者。

石 松

目 录

前 言

第一章 总论	(1)
第一节 电渗析工程概述	(1)
一、电渗析工程概述	(1)
二、电渗析工程的特点	(2)
三、电渗析工程发展概况	(3)
第二节 电渗析基本原理	(4)
一、非选择性膜电渗析	(5)
二、离子交换膜电渗析	(5)
三、电渗析器工作原理	(6)
第三节 电渗析基本过程与伴随过程	(7)
第四节 常用淡化方法的比较	(9)
一、能量消耗	(9)
二、适用水质的浓度范围	(10)
三、适于分离的范围	(11)
第五节 电渗析工程的发展前景	(11)
一、建造大型装置	(11)
二、改进运行方式与清洗措施	(12)
三、开发天然能源装置	(12)
四、以咸水淡化为中心扩展到其他应用领域	(13)
五、发展最佳工艺组合	(14)
六、关于高温电渗析	(14)
参考文献	(16)
第二章 离子交换膜	(18)
第一节 离子交换膜的基本概念	(18)
一、离子交换膜与离子交换树脂	(18)
二、离子交换膜的定义	(19)
三、离子交换膜的名称	(19)
第二节 离子交换膜的组成和结构	(22)
一、基本组成	(22)

二、化学结构	(22)
三、物理结构	(24)
第三节 离子交换膜的功能与作用机理	(27)
一、离子交换膜的基本功能	(27)
二、离子交换膜选择透过的机理	(27)
三、离子交换膜选择透过性的理论解释	(28)
第四节 离子交换膜的分类	(32)
一、按膜体基材分类	(32)
二、按膜体宏观结构分类	(32)
三、按膜机能分类	(34)
四、按用途分类	(36)
第五节 离子交换膜的制备方法和工艺	(37)
一、离子交换膜的基本制造方法	(37)
二、离子交换膜的基本制造工艺	(37)
三、离子交换膜的制造方法实例	(39)
第六节 实用离子交换膜的要求	(42)
第七节 离子交换膜的存放和使用	(44)
第八节 国内离子交换膜科研和生产发展的现状	(45)
参考文献	(46)

第三章 离子交换膜的性能及测试方法 (47)

第一节 离子交换膜的主要性能	(47)
第二节 离子交换膜的常规性能及其测试方法	(47)
一、含水量(率)	(48)
二、交换容量	(49)
三、电导率	(51)
四、膜电位	(55)
五、迁移数	(59)
六、选择透过性	(61)
七、溶胀度	(62)
八、机械强度	(63)
九、厚度	(64)
第三节 改进的膜电阻和膜电位测试方法	(65)
一、改进的膜电阻测试方法	(65)
二、改进的膜电位测试方法	(67)
第四节 离子交换膜的传质特性参数对电渗析过程的影响	(70)
一、几种膜的传质特性参数数据	(70)
二、 K_s 和 \bar{i} 对电流效率的影响	(71)
三、水的迁移对浓缩率的影响	(74)
第五节 含水量和交换容量与膜其他性能的关系	(76)
一、含水量对膜其他性能的影响	(76)

二、含水量和交换容量与膜其他性能关系图	(79)
三、实验结果	(80)
第六节 膜的传质特性参数的测定	(81)
一、电解质扩散系数的测定	(81)
二、水电渗透系数的测定	(85)
三、水的浓差扩散系数的测定	(88)
四、用小型电渗析器测定膜的传质特性参数	(89)
五、压差渗透系数和膜平均孔径的测定	(92)
第七节 膜性能综合测试装置及其应用	(95)
一、膜性能综合测试装置	(95)
二、膜脱盐性能的比较	(96)
三、膜选择透过系数的测定	(97)
四、进行电渗析分离的可行性实验	(100)
五、膜污染和极化试验中的应用	(101)
参考文献	(104)
第四章 电渗析过程理论基础	(105)
第一节 离子透过膜的迁移行为	(105)
一、离子透过膜的选择性迁移	(105)
二、影响选择透过系数的因素	(106)
三、反离子间的选择浓缩性与选择吸附性	(112)
第二节 电渗析传质过程基本方程式	(113)
一、电渗析过程基本传质方程	(113)
二、能斯特-普朗克方程	(115)
第三节 电渗析过程中的浓差极化现象	(117)
一、浓差极化现象的一般描述	(117)
二、浓差极化的特性	(120)
三、影响极限电流密度的诸因素	(124)
四、浓差极化的危害与防治	(129)
第四节 膜中毒和污染引起的异常极化现象	(133)
一、引起异常极化的原因	(133)
二、防治阴膜污染的措施	(135)
第五节 水解离起因及其危害	(136)
一、影响离子交换膜水解离的因素	(137)
二、水解离现象的后果	(142)
第六节 极限电流密度的测定	(142)
第七节 水型对电渗析操作参数的影响	(146)
一、海水型水质	(147)
二、硫酸盐型水质	(148)
三、碳酸氢盐型水质	(150)
参考文献	(152)

第五章 电渗析器	(154)
第一节 电渗析器的结构	(154)
一、电渗析器结构类型	(154)
二、电渗析器主要部件及其作用	(156)
三、电渗析器结构应具备的条件	(163)
第二节 电渗析器流体力学特性	(164)
一、流体力学基础	(164)
二、隔室内流体动力学特性	(170)
第三节 电渗析器设计	(175)
一、隔室结构最佳化	(175)
二、提高膜堆配水均匀度途径	(178)
三、电渗析器设计要则	(191)
第四节 电渗析器安装	(193)
一、电渗析器的组装形式	(193)
二、电渗析器的组装方法	(195)
三、电渗析器的放置形式	(195)
四、电渗析器直流电路类型	(197)
第五节 电渗析装置的漏电与节能途径	(198)
一、漏电成因	(199)
二、降低能耗的途径	(201)
参考文献	(202)
第六章 电渗析电极	(203)
第一节 电极的作用及电极反应	(203)
一、电极的作用	(203)
二、电极反应	(204)
三、阴极沉淀物的产生及其消除	(206)
第二节 电极电位	(207)
一、电极电位产生的原因	(207)
二、平衡电极电位	(208)
三、电极电位与 pH 值之间的关系	(210)
四、过电位	(212)
五、氢、氧、氯的过电位	(215)
六、海水作极水的电极反应	(218)
第三节 电渗析电极应具备的条件	(220)
第四节 二氧化钨电极	(221)
一、基本理论	(221)
二、二氧化钨电极的特点	(222)
三、电极的性能	(223)
四、二氧化钨电极寿命的快速测定	(225)

五、适合应用的水质范围	(227)
第五节 石墨电极	(227)
一、腐蚀机理	(227)
二、石墨电极的浸渍处理	(228)
三、加工和应用时应注意的事项	(229)
第六节 不锈钢电极	(229)
一、耐腐蚀机理	(229)
二、简单的腐蚀实验方法	(230)
第七节 其他一些电极材料	(230)
一、钛镀铂电极	(230)
二、铅电极	(231)
三、二氧化铅电极	(232)
四、银-氯化银电极	(232)
五、活性阴极	(233)
第八节 根据不同水质选择电极材料	(234)
第九节 电渗析电极的结构	(235)
一、电极在设计和应用中应考虑的因素	(235)
二、电极的主要形式	(237)
三、电极框的主要结构形式	(239)
四、复合电极	(240)
参考文献	(241)

第七章 电渗析工艺设计参数的确定

第一节 概述	(243)
第二节 基础计算式	(243)
一、流速与流量的计算	(243)
二、脱盐率	(244)
三、脱盐能耗	(244)
四、电流效率	(245)
五、电渗析器脱盐系统水流压力降计算式	(247)
第三节 极限状态下诸参数的确定	(247)
一、极限电流密度经验式	(248)
二、极限电流时膜对电压计算式	(250)
三、极限电流及操作电流下脱盐率计算式	(250)
四、极限电流时单位膜对电阻计算式	(252)
五、极限电流的测定及常用计算式整理	(253)
第四节 系统经济设计	(256)
一、最佳操作电流密度方程式的推导	(256)
二、脱盐流程形式的选择	(258)
第五节 各种脱盐流程工艺设计计算	(261)
一、脱盐级数的确定及流程压降计算	(261)

二、操作电流的确定	(261)
三、所需膜面积的计算	(266)
四、所需总功率的计算	(268)
第六节 设计实例	(269)
一、设计依据	(269)
二、多级一次连续式脱盐的设计计算	(270)
三、各级实际工作参数的计算	(272)
四、同例按等电压操作工艺参数的计算	(274)
五、同例按一级多段脱盐工艺参数的计算	(275)
六、应用现场实测数据与设计计算值的比较	(275)
参考文献	(277)
第八章 电渗析脱盐场地	(278)
第一节 原水的利用	(278)
一、设计水量	(278)
二、浓水排放量	(279)
三、极水	(283)
第二节 电渗析进水水质指标及预处理系统	(284)
一、电渗析进水水质指标	(284)
二、常见电渗析预处理系统	(288)
第三节 电渗析脱盐场地的布置	(293)
一、脱盐场地的总体布置	(293)
二、设备平面布置实例	(295)
第四节 海水淡化站	(303)
一、西沙电渗析海水淡化站	(303)
二、野岛海水淡化站	(309)
第五节 苦咸水脱盐场地	(312)
一、大型苦咸水脱盐场地	(312)
二、中型苦咸水脱盐场地	(316)
第六节 纯水制备	(322)
一、低含盐量原水电渗析深度脱盐	(322)
二、纯水站设计流程	(324)
第七节 EDR 装置	(327)
一、几种电渗析运行方式	(327)
二、EDR 装置工艺流程	(329)
三、EDR 装置处理多菌水的效果	(331)
参考文献	(332)
第九章 电渗析在化工分离和废水处理中的应用	(334)
第一节 在海水浓缩方面的应用	(334)
一、浓缩海水制盐	(334)

二、海水化学资源综合利用	(341)
第二节 废水处理与水再生利用	(343)
一、含重金属离子废水的处理	(344)
二、从纺织和合成纤维工业废液中回收硫酸盐	(349)
三、造纸黑液处理	(349)
四、电镀废水的处理	(350)
五、城市污水的三级处理	(352)
六、放射性废水的处理	(353)
第三节 在食品工业中的应用	(353)
一、牛奶和乳清除盐	(353)
二、应用于甘露醇生产	(356)
三、果汁脱酸	(360)
四、用于味精生产	(361)
第四节 季戊四醇和甲酸钠的分离	(361)
一、分离原理	(362)
二、季戊四醇母液分离的工艺流程	(362)
三、季戊四醇和甲酸钠产品质量	(365)
第五节 丙烯磺酸钠和氯化钠的分离	(366)
一、选择透过系数	(366)
二、选择透过系数的测定及诸因素对它的影响	(367)
三、SAS 和 NaCl 分离结果	(369)
第六节 特殊化工分离和物质纯化	(370)
一、同位素的分离	(371)
二、性质相近离子的分离	(371)
三、纯化硫氰酸钠回收液	(372)
四、液体葡萄糖纯化	(372)
第七节 离子交换膜作电解隔膜的应用	(374)
一、电解食盐制碱	(374)
二、丙烯腈电解还原二聚制备己二腈	(375)
三、在过氧化氢生产中的应用	(376)
第八节 利用水解离效应制取酸、碱	(377)
一、由强酸、强碱盐制取强酸、强碱	(377)
二、由弱酸盐制取弱酸、强碱	(378)
三、由弱碱盐制取弱碱、强酸	(379)
第九节 浓差扩散渗析	(379)
第十节 其他方面的应用	(382)
一、渗析电池	(382)
二、燃料电池	(382)
三、冶金工业中应用	(383)
第十一节 液膜电渗析	(385)
一、液膜电渗析提铍	(385)

二、制取高纯度的铈酸铵	(386)
参考文献	(386)
附表 1 部分国产离子交换膜的性能	(388)
附表 2 国产电渗析器规格和性能	(389)
附表 3 我国生活饮用水标准(GB5740-85)	(391)
附表 4 世界卫生组织饮用水水质标准(1982)	(392)
附表 5 欧洲共同体委员会暂定饮用水标准(1975)	(393)
附表 6 难溶物质在室温下的溶解度和溶度积	(396)
附表 7 水溶液中阳离子的迁移数	(397)
附表 8 工业用水水质参考标准	(398)
附表 9 工业废水最高容许排放浓度	(399)
附表 10 硬水与硬度换算	(400)
附表 11 原子量表(1981 年国际原子量)	(401)
后 记	(402)

第一章 总 论

第一节 电渗析工程概述

一、电渗析工程概述

电渗析工程是新兴的膜法分离工程之一,属当代高技术范畴。本书主要论述电渗析脱盐工程。

在直流电场的作用下,离子透过选择性离子交换膜而迁移,从而使电解质离子自溶液中部分分离出来的过程称为电渗析。欲将电渗析过程用于生产实践,首先要具有性能优良的离子交换膜,还必须设计经济、高效的电渗析器与稳定可靠的生产工艺系统。为此,需要依照动量传递、质量传递、热量传递和电化学反应的基本原理,深入研究电渗析过程的规律,强化传质过程,提出降低过程能耗的途径;在各种工艺参数实验研究的基础上,合理确定电渗析器的设计参数与系统的设计参数,发展工程放大计算式;此外,还要解决在生产运行过程中出现的各类实际问题。研究并解决诸如上述的问题,都属于电渗析工程学的内容。

电渗析工程与正在迅速发展的超滤和反渗透工程,以及尚处于研究开发阶段的液膜技术、渗透汽化和膜蒸馏等,同属于膜法分离工程。相比而言,由于电渗析工程开发研究较早,应用时间较长,所以比其他膜法分离工程成熟。目前,就它在世界范围内的发展情况来说,已成为一种完善的化工单元操作,达到了先进的工业化程度。

电渗析工程自本世纪 50 年代确立以来,在工程技术上迅速提高,在各种天然水淡化、海水浓缩制盐、废水处理以及食品、医药工业等行业中所起的作用与日俱增。它以许多出色的应用实例,证实了其在技术上的先进性以及其他分离方法所不能替代的若干优异的特点。现在正在开发和将着手开发的若干神功妙用,更是绚丽多采。因此这门新兴的工程学问世以后,随即引起了世界上众多国家的注意。我国从 1958 年开展电渗析工程的研究工作,也属世界上起步较早的国家之一。

就过程基本原理而言,电渗析工程至少有以下四方面的用途。

(1)从电解质溶液中分离出部分离子,使电解质溶液的浓度降低。如海水、苦咸水淡化制取饮用水与工业用水;工业用初级纯水的制备;放射性废水的处理等。这是目前电渗析技术最成熟、应用最广泛的领域。

(2)把溶液中部分电解质离子转移到另一溶液系统中去,并使其浓度增高。海水浓缩制盐是这方面成功应用的典型例子。又如化工产品的精制、工业残液中有用成分的回收等也属于这方面的应用。

(3)从有机溶液中去除电解质离子。目前主要用于食品和医药工业。在乳清脱盐、糖类脱盐和氨基酸精制中应用得比较成功。

(4)电解质溶液中,同电性但具有不同电荷的离子的分离和同电性同电荷离子的分离。使用只允许一价离子透过的离子交换膜浓缩海水制盐,是前者工业化应用的实例;后者因无

实用的膜,目前尚无应用实例,处于研究开发阶段。

离子交换膜素称电渗析器的“心脏”,其性能优劣对过程效率影响很大。开拓新的应用领域有赖于特殊性离子交换膜的研制。就电渗析工艺来说,目前电渗析器设计最佳化与系统设计最佳化的研究还在继续,从降低能耗出发,对电渗析过程与其他分离过程工艺组合的实验研究仍在进行。所以电渗析工程在节能、高效方面还存在不少潜力,继续深入研究仍然大有可为。

电渗析工程学是人们长期科学实验与生产实践的总结。我们研究电渗析工程,必须认真从事实践。它又是一门综合性的工程技术,涉及到化工原理、流体力学、电化学、高分子与工程学等若干学科,这就需要各方面的科技人员、广大操作管理人员的共同努力,以期使这项工程技术得以更迅速地发展。

二、电渗析工程的特点

1. 能量消耗少,经济效益显著

电渗析为无相变过程。从热力学分析可知,无相变过程比相变过程耗能要低。在电渗析过程中,所耗电能主要用于迁移溶液中的电解质离子,所以耗电与溶液浓度成正比。根据国内外部分应用实例汇总的耗电数据,列在表 1-1 中。从节能的观点出发,可以看出电渗析有一个较为适宜的应用浓度范围。综合国内外发表的资料,从 1000—10 000mg/L 的苦咸水脱至 200—500mg/L 的产水,都有资料认为是经济可行的。但是较为集中的看法是,将 2000—5000mg/L 的苦咸水脱盐至 500mg/L 的饮用水是最经济的^[1,2]。国内大量的应用是将电渗析法代替离子交换法,或将电渗析法作为离子交换法的前处理步骤,以制取锅炉用水或生产工艺用水。许多技术报告提出^[3],采用上述方法比单一离子交换法可节约生产费用 50%—90%,而且电渗析工程上马快,投资费用回收时间短,运行周期长,出水水质稳定,故经济效益明显。

表 1-1 处理不同水质的耗电参考数据

处理水质	脱盐范围(mg/L)		耗电(kW·h/m ³)		
	原水	产水	直流	动力	合计
海水	35 000	500	12.0—14.0	4.0—6.0	16.0—20.0
苦咸水	10 000—30 000	500	4.0—13.5	3.0—5.0	7.0—18.5
苦咸水	1000—10 000	500	0.3—6.0	0.4—3.0	0.7—9.0
自来水	500—1000	200—500	0.2—0.6	0.3—0.6	0.5—1.2
自来水	500	20—50	0.2—0.4	1.2—1.6	1.4—2.0

2. 装置设计与系统应用灵活,操作维修方便

电渗析器从构型上看,是片状构件的紧固形式。这样便容易设计成不同尺寸的构件或叠加组装成不同级、段形式的电渗析器。因此,在单台电渗析器上也能方便地进行产水量与脱盐率的调节。大型制水场地一般应用多台电渗析器。根据不同条件和要求,可以灵活地采用多种不同形式的系统设计。电渗析器并联可以增加产水量,串联可以提高脱盐率,循环或部分循环的运行方式可以缩短工艺流程。因此电渗析工程适应性较强。即使原水浓度有一定程度的波动,仍能达到所要求的产水质量。

电渗析装置的操作管理也比较方便。在运行过程中,控制电压、电流、浓度、流量、压力与

温度等几个重要的工艺参数,便可保证稳定运行。一个比较稳定的生产系统,通常采用恒流量、定电压的操作方式,允许其他工艺参数值有一定范围的波动。所以,容易实现装置的自动化操作。在运行过程中,通过仪表的参数指示,结合检测与水质分析,就能准确判断故障发生的部位,并能迅速调换部件,投入正常运行。

3. 不污染环境

对生产过程中的公害与二次公害,现在世界上都普遍重视。在这种情况下,日本曾宣称电渗析为无三废的化工单元操作,是有道理的。首先,电渗析使用洁净能源——电力,不污染环境。其次,在运行过程中可以不需要投加化学药品。部分装置仅在定期清洗时使用少量的酸和碱,以清洗内部沉积的无机和有机物质。美国发明的频繁调换电极极性的生产装置(EDR),可以不用酸、碱,保证稳定运行。因此,与离子交换法不同,不存在大量废酸、碱液的排放问题;与反渗透法相比,没有高压泵的强烈噪声。电渗析的电极产物,可以回收,也可以通过极水单独循环或稍加处理得以解决。从我国目前应用水平来看,可以说电渗析工程环境污染很小。但是,从电渗析过程的特点来看,是可以做到没有环境污染的。不仅如此,它还能在环境保护中发挥重大作用。

4. 装置使用寿命长

电渗析器除紧固件用金属制作外,离子交换膜用高分子材料制成。隔板一般用聚氯乙烯、聚乙烯、聚丙烯和橡胶制成,其他部件与输液系统也多用工程塑料制成。这些材料绝缘性与抗腐蚀性都很好,不存在如蒸馏法那样的装置严重腐蚀问题。一般认为,离子交换膜比反渗透膜抗污染性能强,机械强度大,一般保用期3—5年。电极是容易损坏的部件,采用良好的耐腐蚀材料可以使用多年。国产聚乙烯异相离子交换膜与二氧化钨电极,已有连用七八年以上的实例。隔板可连用15年左右,且损坏多为机械原因。所以电渗析装置为一次性投资设备,一般保持每年5%—10%的离子交换膜更换率就可以维持正常生产。

5. 原水的回收率高

苦咸水淡化制取饮用水,一般要求达到65%—80%的原水回收率,国外甚至出现了原水回收率达到90%—94%的工程设计^[4]。因此,在干旱缺水地区应用电渗析工程是完全可行的。就是海水与高硬度苦咸水淡化,原水回收率也可以达到60%以上。我国电渗析装置多用于低浓度的苦咸水淡化与自来水脱盐,较大幅度地提高原水回收率是不难做到的。提高原水回收率,可以节约水源、减少动力耗能与预处理设施的投资。

三、电渗析工程发展概况

电渗析是从对“膜”现象的研究发展而来的。初期的研究可以追溯到两个世纪以前。大多数历史性的报道,都是从1784年法国学者A. Nollet首次采用膀胱膜分离水和乙醇的实验开始的。这项实验发现和证实了水能透过动物膜的渗透现象。1863年Dubrunfaut制成了第一个膜渗析器,成功地进行了糖与盐类的分离,从此就开创了膜分离的历史纪元。1903年Morse和Pierce把两根电极分别置于透析袋内部与外部的溶液中,发现带电的杂质能更迅速地从凝胶中除去。1924年Pauli采用化工设计的原理,改进Morse的试验装置,力图减轻极

化,增加传质速率。虽然他们都是采用非选择性透过膜,但这些开拓性的工作,为以后实用电渗析的开发产生了启迪性的作用。

科学技术的发展从来都是相互影响、相互促进的。电子显微镜与原子示踪等现代技术的出现,使膜的研究进入了一个新的阶段。从本世纪 40 年代起,人们进入了对膜理化性能与传递机理的深入研究,试图解释膜现象的各种理论相继而出。人们已经了解到,动物组织的膜具有使离子选择透过的现象,更重要的是,从对生物膜的研究转向人工合成高分子膜,开始向工程开发迈进。1940 年 Meyer 和 Strauss 提出了具有实用意义的多隔室电渗析装置的概念。特别是 1950 年 Juda^[5] 试制成功了具有高选择透过性的阳、阴离子交换膜以后,便奠定了电渗析工程的实用基础。

从 50 年代初期以来,开始了对电渗析工艺与离子交换膜开发研究并重的时代,并确定了这门崭新的电渗析工程学。

世界上第一台电渗析装置于 1952 年由美国 Ionics 公司制成,用于苦咸水淡化,接着便投入商品化生产。随后美、英均制造并应用电渗析装置淡化苦咸水,制取饮用水与工业用水,并陆续输送到其他国家。在 1954—1960 年间,便输送到北非、南非和中东等一些干旱缺水地区。日本在 50 年代末就注重这一技术的开发、研究方向主要在于海水浓缩制盐。由于性能优良的单价离子选择性透过膜的研究成功与工艺技术的精湛,使日本在电渗析海水浓缩制盐技术方面至今保持领先地位。1970 年后,日本亦将电渗析工程用于苦咸水淡化。1974 年在野岛建造了日产饮用水 120t 的海水淡化装置^[6],为当时世界上最大的海水淡化装置。现在世界上研究电渗析的国家有美国、日本、前苏联、英国、法国、意大利、德国、加拿大、以色列、荷兰、中国和印度等。在技术上,美国和日本领先。日本产的膜几乎占国际市场的 80%^[7]。70 年代以后,前苏联发展也很快。

随着电渗析技术的发展,单台电渗析器的产水量与脱盐率有大幅度的增加,淡化工厂的规模越来越大。目前国外有千台以上的大型装置在运转。

我国开展电渗析技术研究以来,已取得了很大的成绩。在 60 年代初,小型电渗析装置便投入海上试验。1965 年,在成都铁路上安装了第一台苦咸水淡化装置。1967 年异相离子交换膜投入生产,为电渗析技术的推广应用创造了条件。70 年代以来,电渗析技术发展较快。理论研究逐渐深入,装置容量迅速增加,应用范围逐渐扩大。近几年来,在离子交换膜、隔板、电极等主要装置部件与本体结构的研究方面都有所创新,装置在向定型化、标准化发展,在系统工程设计和装置的运行管理方面也积累了比较丰富的经验。离子交换膜的产量稳定在 350 000m² 左右,约占世界离子交换膜产量的 $\frac{1}{3}$ ^[8]。现在日产数千吨级的苦咸水淡化装置与 200t 的海水淡化装置已投入运转。同时,电渗析技术在废水处理、食品工业与化工产品的精制中也发挥着越来越大的作用。在技术日趋成熟的基础上,电渗析技术国家标准业已制定,这将有助于促进我国电渗析技术的提高与推广。

第二节 电渗析基本原理

离子交换膜电渗析迁移过程的基本原理,是建立在自由溶液中离子迁移的理论基础上的。本节对电渗析基本原理的简单描述,将着重从膜现象说起。

一、非选择性膜电渗析

所谓渗析是指溶质透过半透膜的现象。自然渗析的动力是半透膜两侧溶质的浓度差。在直流电场的作用下,离子透过半透膜的现象才称为电渗析。

电渗析过程的早期研究是用非选择透过膜进行的。图 1-1 示出了在非选择性膜三室电渗析器中 NaCl 溶液的电渗析过程。如图所示,由膜 1、膜 2 与两块电极便构成了三室电渗析

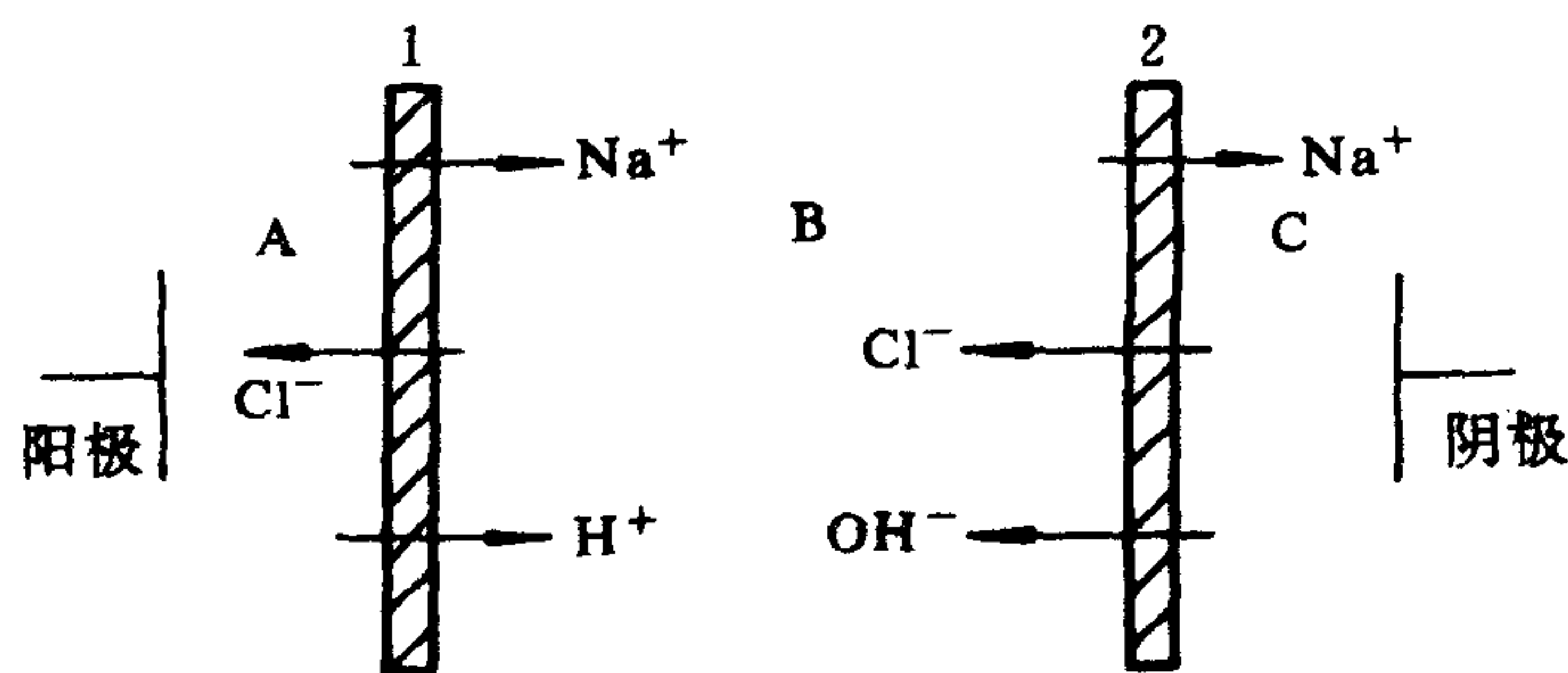
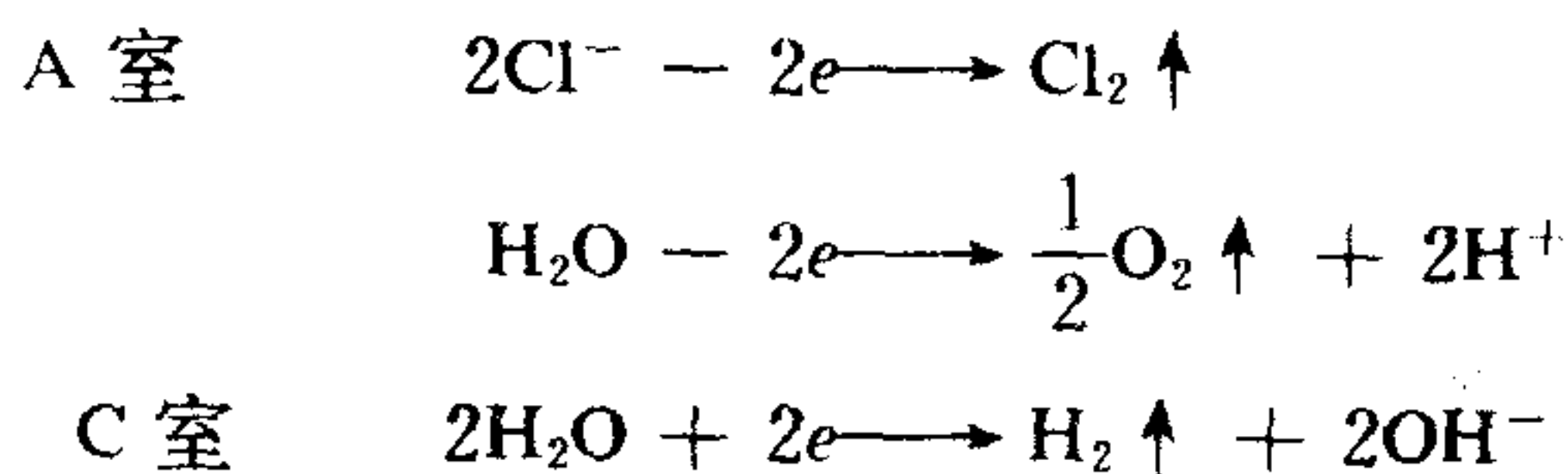


图 1-1 非选择性膜三室电渗析器

器。如果 A,B,C 三室开始都充满了浓度相同的 NaCl 溶液,膜 1 和膜 2 为非选择性透过膜。

有离子都能透过,同时能保持浓度梯度。若阳、阴极与直流电源接通,则产生一直流电场,离子便作定向迁移。B 室内的 Na^+ 进入 C 室,而 Cl^- 进入 A 室,同时在通电开始时,A 室的 Na^+ 与 C 室的 Cl^- 也以相等的数量进入 B 室。由于电极反应,向 B 室迁移的离子逐渐减少,结果使 B 室的 NaCl 浓度逐渐下降,同时在 A 室得到 HCl 并放出 Cl_2 和 O_2 ,在 C 室得到 NaOH 并放出 H_2 。我们称 A 室为阳极室、C 室为阴极室。在 A 室与 C 室中的电极/溶液界面上分别发生了下列氧化与还原反应:



由于上述氧化、还原反应所产生的 H^+ 与 OH^- 相应地在 A 室与 C 室聚集,其向 B 室迁移的速率逐渐增大,并在 B 室结合成水。由于 H^+ 的运动速度大于 OH^- 的运动速度,所以在 B 室会聚集过量的 H^+ ,这样,B 室虽然 NaCl 浓度降低了,但溶液却呈酸性。

从上述对三室电渗析器的简单分析可以看出,非选择性膜在其中仅起了位垒的作用,防止了电渗析产物的混合,对离子没有任何选择作用。这一过程也可以看作一般电解。虽然在 B 室发生了电渗析过程,但由于各种离子同时透过膜,所以电流效率极低。

二、离子交换膜电渗析

用阴离子交换膜 AM 与阳离子交换膜 CM 代替图 1-1 中的膜 1 和膜 2,便构成了离子交换膜三室电渗析器,如图 1-2 所示。该图示出了,在理想离子交换膜三室电渗析器中 NaCl 溶液的电渗析过程。

图 1-2 中,AM 和 CM 可以看作是理想的选择性离子交换膜。AM 只能让 Cl^- 通过,而不允许 Na^+ 通过;CM 只允许 Na^+ 通过,而不允许 Cl^- 通过。电极与直流电源接通,系统中便有电流流动。若电流效率能确定,则每种离子迁移都可根据法拉第定律进行精确的化学计算。

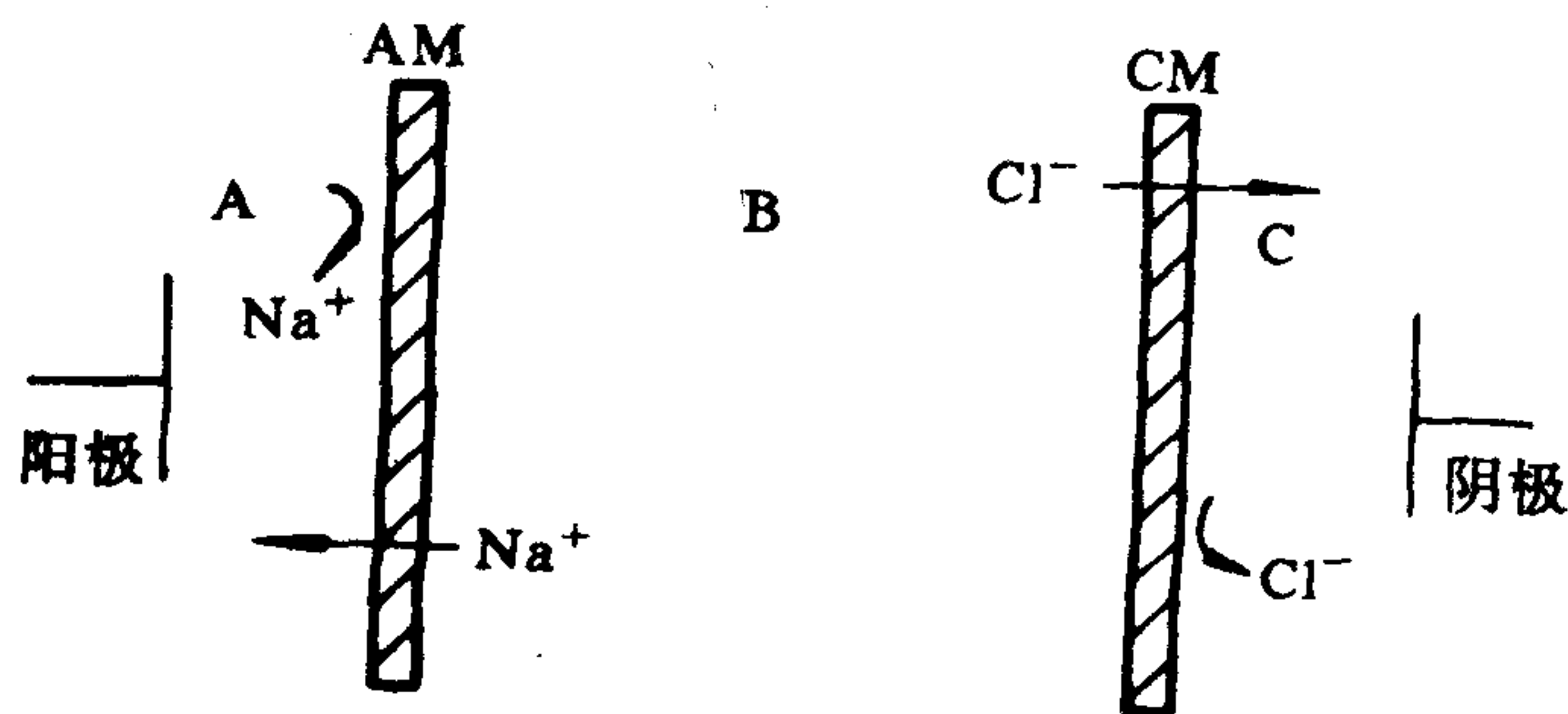


图 1-2 离子交换膜三室电渗析器

在上述离子交换膜三室电渗析器中, B 室的 Cl^- 向 A 室迁移, Na^+ 向 C 室迁移; 而 A 室的 Na^+ 和 H^+ 不能向 B 室迁移, C 室的 Cl^- 和 OH^- 也不能向 B 室迁移。电渗析的结果, 使 B 室的 NaCl 浓度逐渐降低。也就是说, 用离子交换膜代替非选择性透过膜以后, 改变了离子在两极间通行无阻的定向移动状态, 从而达到了离子分离的目的。这样, 非选择性膜电渗析的主要缺点得到了克服, 使离子交换膜电渗析成为一种有广泛实用意义的过程。

从以上分析可见, 离子交换膜是实现电渗析过程的关键。离子交换膜是带有活性基团的高分子电解质, 在膜体上布满了能让离子通过的弯曲通道。置于水溶液中, 与高分子骨架相连接的带有固定电荷的活性基能够和与其平衡的离子(反离子)电离开来, 平衡离子进入液相, 而活性基可以与液相中所带电荷相反的任何离子相平衡。由于阳膜上的活性基带负电荷, 在膜内能够形成足够强烈的负电场; 而阴膜上的活性基带正电荷, 在膜内则形成足够强烈的正电场。若在膜两侧施加一电位, 则阳膜只允许阳离子透过, 而阻止阴离子透过。相反, 阴膜则只允许阴离子透过, 而阻止阳离子透过。离子交换膜这种对离子选择透过的能力称为选择透过性。电渗析过程正是利用了膜的这一特殊性能。

三、电渗析器工作原理

图 1-2 所示三室电渗析器中, 仅 B 室为渗析室。在水处理应用中渗析室俗称脱盐室。这样不仅处理水量小, 而且两极区耗电占总耗电的比例也太大。根据化工原理, 可以在两极间设计成含有较多的膜对数, 以满足实用要求。

电渗析器的主要部件为阴、阳离子交换膜、隔板与电极三部分。隔板构成的隔室为液流经过的通道。淡水经过的隔室为脱盐室, 浓水经过的隔室为浓缩室。若把阴、阳离子交换膜与浓、淡水隔板交替排列, 重复叠加, 再加上一对端电极, 就构成了一台实用电渗析器。

现在看图 1-3。若电渗析器各系统进液都为 NaCl 溶液, 在通电情况下, 淡水隔室中的 Na^+ 向阴极方向迁移, Cl^- 向阳极方向迁移, Na^+ 与 Cl^- 就分别透过 CM 与 AM 迁移到相邻的隔室中去。这样淡水隔室中的 NaCl 浓度便逐渐降低。相邻隔室, 即浓水隔室中的 NaCl 浓度相应逐渐升高, 从电渗析器中就能源源不断地流出淡化液与浓缩液。

淡水水路系统、浓水水路系统与极水水路系统的液流, 由水泵供给, 互不相混, 并通过特殊设计的布、集水机构使其在电渗析器内部均匀分布、稳定流动。

从供电网供给的交流电, 经整流器变为直流电, 由电极引入电渗析器。经过在电极-溶液界面上的电化学反应, 完成由电子导电转化为离子导电的过程。

用夹件紧板紧固在一起的膜堆部分, 称为电渗析器。电渗析要进行工作, 必须有水泵、整流器等辅助设备, 还必须有进水预处理设施。通常把电渗析器及其辅助设备总称为电渗析装

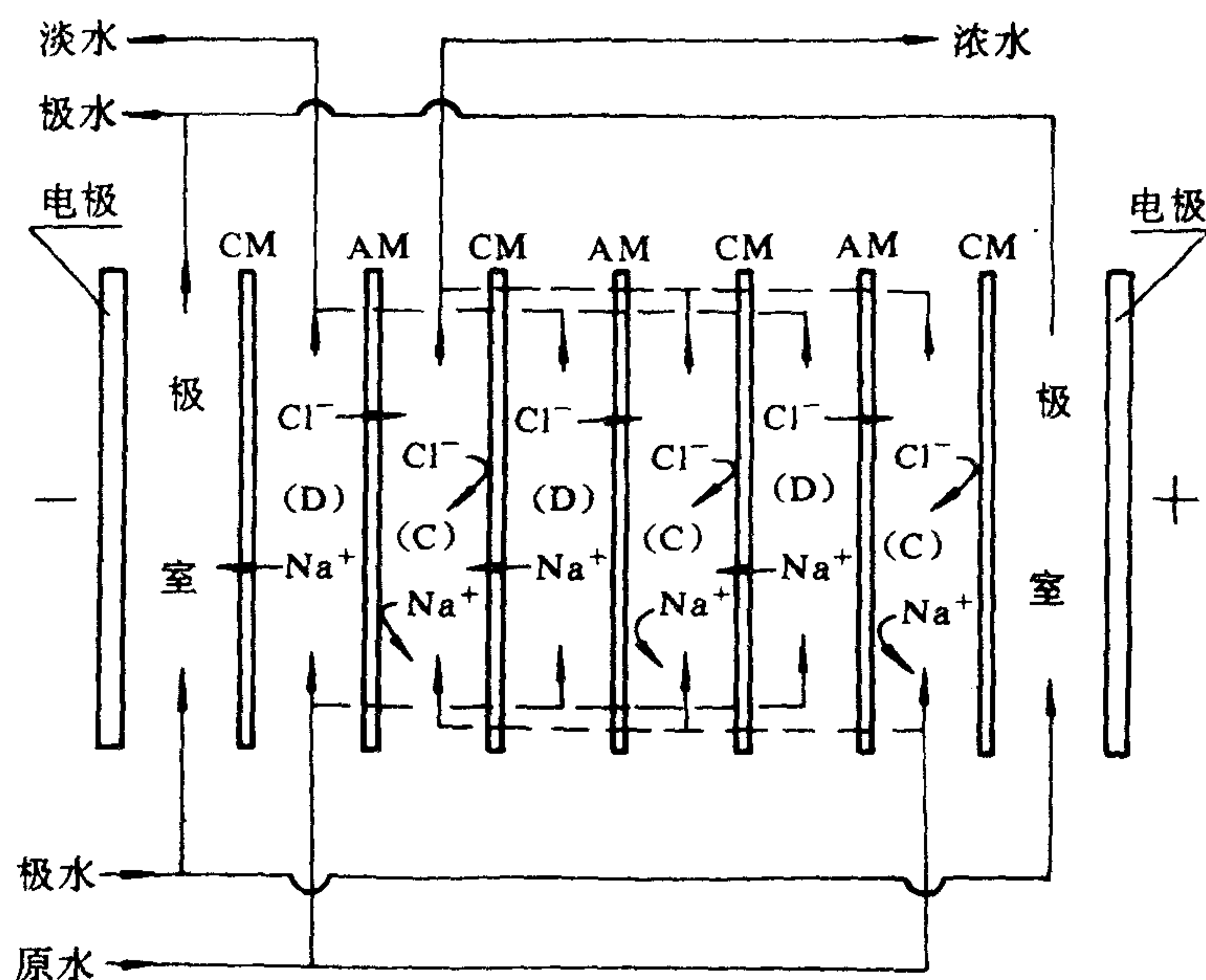


图 1-3 电渗析器工作原理示意图

置。可见，一套电渗析装置至少应含有一台电渗析器。

第三节 电渗析基本过程与伴随过程

在电渗析基本过程发生时，将有许多其他过程伴随发生。这是由于电解质溶液的性质，膜的性能与运转条件所引起的。

1. 电解

电解质溶液在电场的作用下，其阴离子向阳极方向迁移，在阳极-溶液界面上发生氧化反应；阳离子向阴极方向迁移，在阴极-溶液界面上发生还原反应，这种使原来的电解质分解为其他物质的过程称为电解过程。电解是大家熟知的过程。如氯碱工业中，采用直流电源电解氯化钠浓盐水制取氯气与氢氧化钠。电渗析电极反应过程就是电解过程，这是电渗析工作必不可少的条件，以此引起离子透过膜的迁移。对电极材料的研究与电极反应产物的消除是电渗析应用中一个比较重要的问题。

2. 反离子迁移

所谓反离子，是指与膜的固定活性基所带电荷相反的离子，也称平衡离子。在直流电场的作用下，反离子透过膜的迁移是电渗析唯一需要的基本过程。一般简单定义的电渗析过程就是指反离子迁移过程。在这一过程中，离子迁移的方向与浓度梯度的方向相反，所以才能产生脱盐效果。

3. 同名离子迁移

所谓同名离子，是指与膜的固定活性基所带电荷相同的离子。在直流电场的作用下，同

名离子透过膜的迁移为同名离子迁移。究其原因这是由于唐南平衡使离子交换膜的选择透过性不可能达到 100%。同名离子迁移的方向与浓度梯度的方向相同,因此降低了电渗析过程的效率。

4. 电渗失水

在上述反离子与同名离子的迁移过程中,所谓离子的迁移实际上是水合离子的迁移。也就是说,在离子透过膜迁移时必然同时引起水的流失。这部分失水,就是所谓电渗失水。对于高浓度咸水,特别在海水淡化中,这一过程是不可忽视的。

5. 渗析

渗析又称浓差扩散,是指电解质离子透过膜的现象。膜两侧的浓度差是渗析的动力。渗析方向与浓度梯度一致,因此也降低电渗析过程的效率,同时也伴有水的流失。

6. 渗透

渗透是指水透过膜的现象。渗透力图减小膜两侧的浓度差,因此渗透会引起水的流失。如果同时发生渗析,则渗析会减弱渗透过程。

7. 渗漏

渗漏是溶液透过膜的现象。它是一个物理过程,是由膜两侧溶液中的压力差造成的。一般说来,应该可以避免。但实际上,由于电渗析装置水流分布的不均匀与流程的增长,渗漏过程总有发生。渗漏方向与压力梯度一致。

8. 极化

极化现象在电渗析过程中是一个非常重要的问题。电渗析过程中的极化现象与一般化

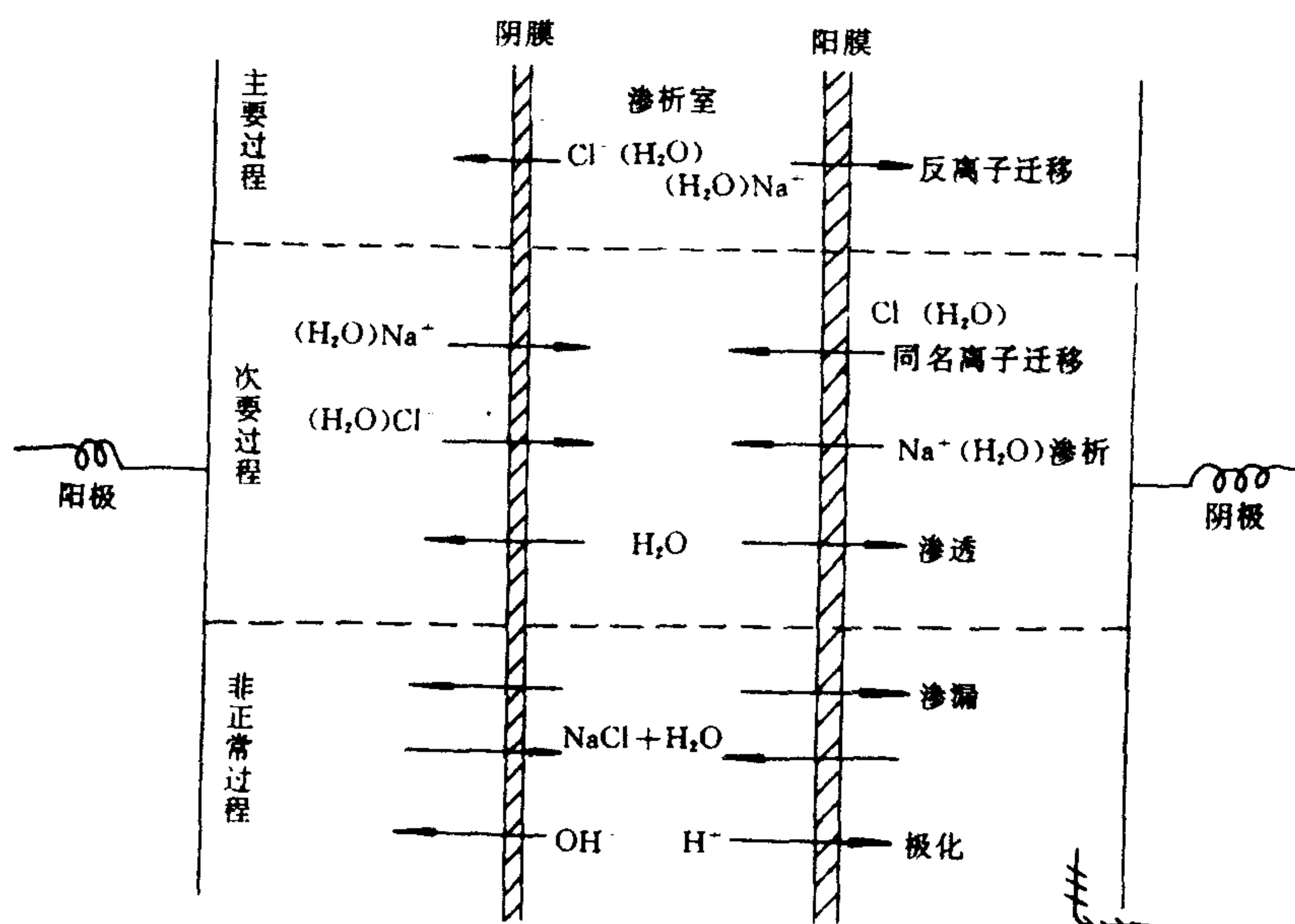


图 1-4 电渗析工作时发生的各种过程(以 NaCl 溶液为例)

学上的概念不同,简言之,它是指在一定电压下迫使膜-液界面上的水解离为 H^+ 与 OH^- 的现象。将中性水解离为 H^+ 与 OH^- 以后,会透过膜迁移,引起浓淡水液流的中性紊乱,会带来若干难以处理的问题。一般要求,电渗析装置不宜在极化状态下运行。

上述诸过程,可以分为主要过程、次要过程与非正常过程(见图 1-4)。为了提高电渗析过程的效率,必须强化主要过程,抑制次要过程,尽量避免非正常过程。这需从改进装置部件的性能与装置的合理设计中求得解决,还必须设计可靠的工艺系统与合理选用操作参数。

第四节 常用淡化方法的比较

咸水淡化的方法已开发研究过多种。就其特征而言,可以分为从咸水中取水与从咸水中除盐两大类。目前世界上投入大规模应用的淡化方法主要是蒸馏法、电渗析法、反渗透法与离子交换法。另外,对冷冻法的研究目前较为重视;对水合物法、萃取法的研究虽历经多年,但进展不快;对压渗析的研究还刚刚起步。

根据 1984 年初的统计资料,全世界淡化装置生产淡水的能力为每天 9 920 000t,绝大部分都是用蒸馏法、电渗析法与反渗透法从海水或苦咸水转化而来,少部分是与离子交换法相结合制取工业用的超纯水。

不同的淡化方法,都有各自的特点。现在所有的淡化方法都还在继续发展,力图呈现本身技术上的优势。对各种淡化方法进行比较,在于从它们的特点出发,以目前的研究水平为基础,探讨它们较适宜的应用范围,并为工艺组合提供依据。以下仅对常用淡化方法从能量消耗、适用水质浓度及分离范围角度作较粗略的比较与划分。

一、能量消耗

淡化过程是将咸水中的盐类与水部分分离的过程。这是一个非自发过程。过程得以进行,必须由外界环境做功,这就要消耗能量。Spiegler 在 1956 年从热力学理论出发,得出了一个电渗析过程所需最低能量 E 表达式:

$$E = 5.21 \times \Delta N \left(\frac{\ln \beta}{\beta - 1} - \frac{\ln \alpha}{\alpha - 1} \right) \quad (1-1)$$

式中, $\Delta N = N_f - N_r$, 为原水和淡水浓度差($N^{\text{①}}/L$);

$$\beta = N_f/N_c; \quad \alpha = N_f/N_r.$$

脚标 f, p, c 分别表示原水、淡水和浓水。 E 以 $\text{kW} \cdot \text{h}/1000\text{gal}^{\text{②}}$ 为单位。

方程(1-1),只考虑了原水、淡水和浓水的自由能,忽略了电极反应的能量,而实际上,一个良好设计的电渗析装置,能耗也要为理论计算值的 10—20 倍。

表 1-2 列出了常用淡化方法在海水淡化过程中,目前达到的耗能指标。海水淡化一般指将浓度为 35 000mg/L 的原海水脱盐至 500mg/L。为使数据与资料报道一致,没有进行热电转换效率的换算。若热能转换为电能的效率为 $1/3$,则电渗析海水淡化实际消耗能源折算为 48—60 $\text{kW} \cdot \text{h}/\text{m}^3$ 淡水。蒸馏法直接采用热源,避免了能量转换过程的损耗,这是蒸馏法目前获得大规模应用的重要原因,而蒸馏法一般考虑发电与制水双重目的应用,实际制水费用

① $1N = 1(\text{mol}/L)/\text{离子价数}$ 。

② $1\text{gal} = 4.546L$ 。

大大降低。反渗透法耗电最少,仅为电渗析法的 $\frac{1}{2}$ 。对于各种淡化方法,一般说来,装置设计越大,耗能就越小。

表 1-2 常用海水淡化方法目前实际耗能比较

淡化方法	耗能形式	直接耗电	直接耗热
		kW · h/m ³ 淡水	
多级闪蒸	热		65—80
电 渗 析	电	16— 20	
反 渗 透	电	6— 9	
冰 冻	电	18— 24	

二、适用水质的浓度范围

各种淡化方法适用水质的浓度范围,主要也是从能耗的大小进行划分。所见各国资料多有不一,这就需要从这些淡化方法在该国的发展水平中去分析。如我国,传统采用离子交换法制取初级纯水,以电渗析法代替离子交换法,亦有不少单位报道是经济可行的,但更多的资料认为电渗析法淡化苦咸水更为适宜,而澳大利亚却用热水再生树脂淡化 1000—3000mg/L 的苦咸水。所以,对适用水质的浓度范围只是一个粗略的划分,参见图 1-5。

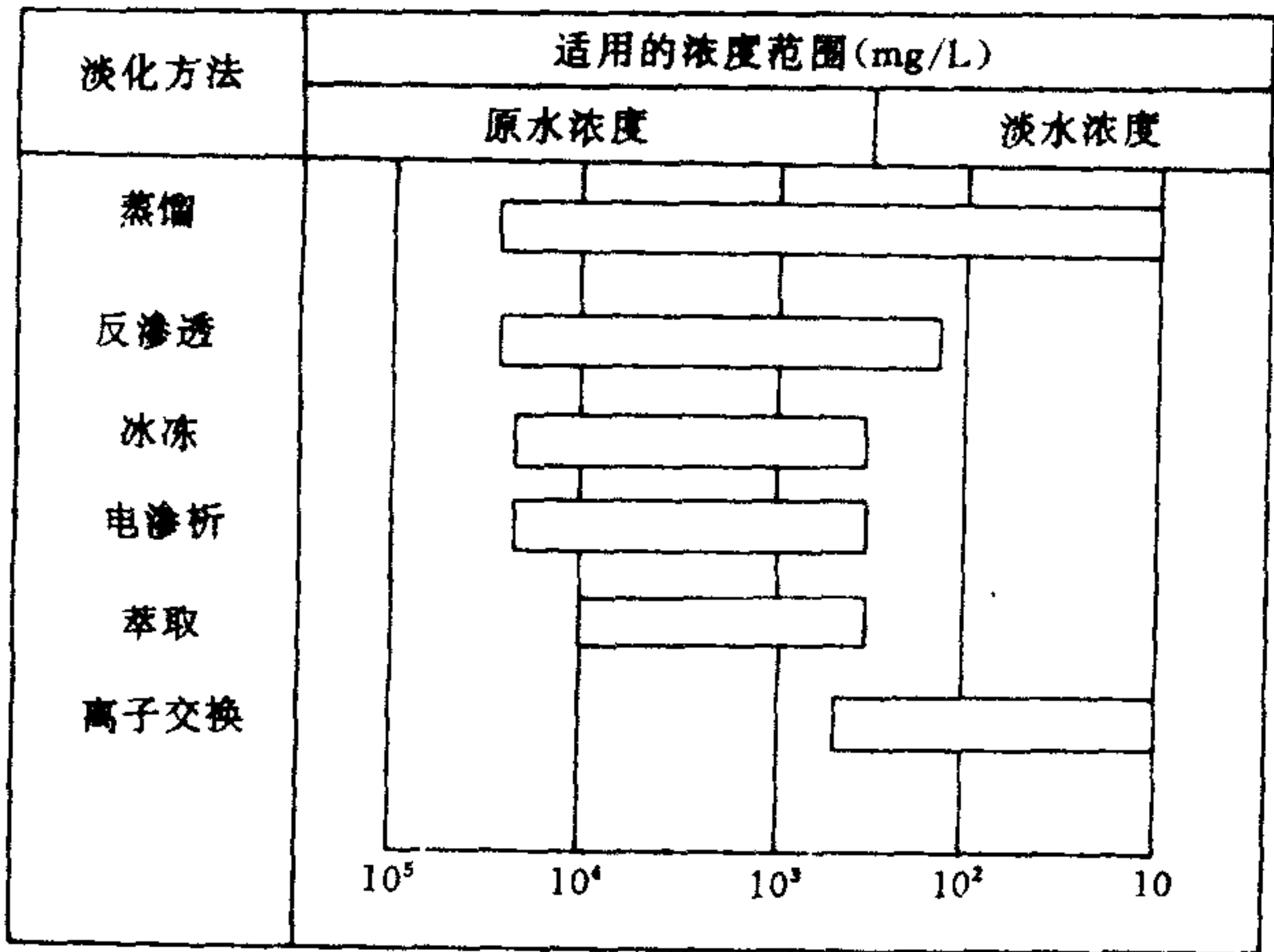


图 1-5 各种淡化方法适用的浓度范围

三、适于分离的范围

不言而喻,各种淡化方法都适用于咸水淡化,但是它们也各有其他方面的多种用途,如用这些方法进行诸如化工分离、提纯或废水处理,由于分离过程的特征不同,它们各自有一个较为适宜的分子或离子大小的分离范围,如图 1-6 所示。

必须指出,这种划分只在于方法比较。对于电渗析过程来说,还需进一步的讨论。电渗析是以离子形式进行分离的。不解离的物质不能分离;解离度小的物质难以分离。如水中的硅就不能除去。在海水淡化中,硼的去除率仅为盐度去除率的 $\frac{1}{5}$,溴的去除率也较小,这是电渗析逊于其他淡化方法的主要方面之一。

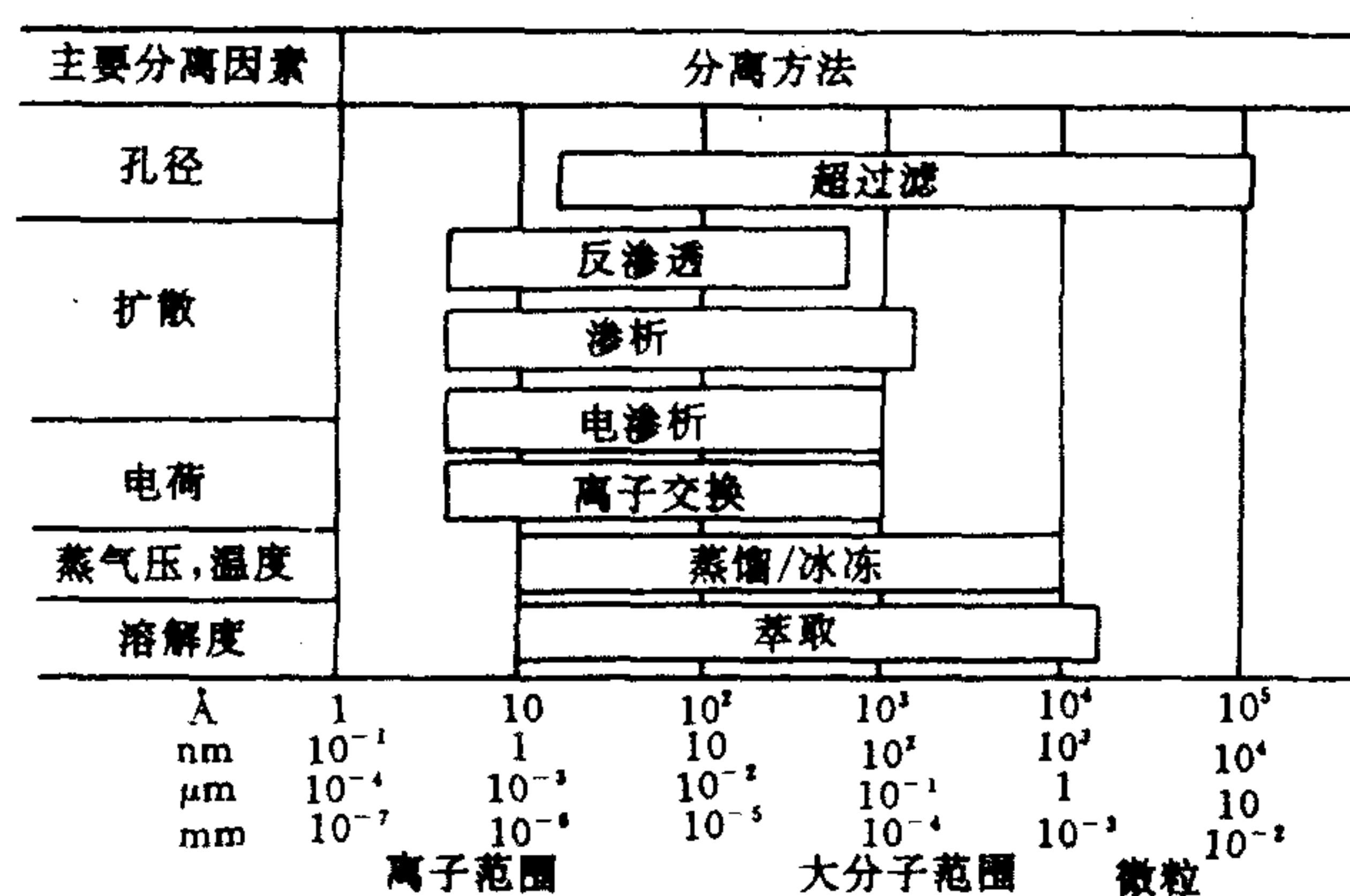


图 1-6 各种淡化方法适用分离的范围

第五节 电渗析工程的发展前景

电渗析工程投入应用已经 30 多年了。在前 15 年,相当重视基础理论的研究与装置本体设计参数的研究;尔后,又比较重视系统工程的设计研究,创造并积累了大场地应用的实际经验。目前对电渗析工程的研究仍在继续,突出表现在力图降低制水成本与开发过程的特殊应用上。以下简单概括了近几年来电渗析工程的发展情况,这些发展似乎就指出了它在今后的发展前景。

一、建造大型装置

电渗析技术的日趋成熟,就逐步具备了建造大型制水装置的条件,以满足生活与经济建设的需要。就淡化装置日产水量的发展规模来看,50 年代为百吨级,60 年代为千吨级,70 年代和 80 年代为万吨级。在利比亚班加西市 1973 年投入运转的电渗析苦咸水淡化装置,日产水量达 19 200t^[9],1984 年在中东炼油厂建造的 EDR 脱盐装置日产水量达 24 000t^[10],为目前世界上最大的电渗析装置,预计今后将有更大的装置建成。以中、小型膜堆配置到大型装置中,就显得配管复杂、操作管理麻烦;与大型膜堆相比,其更大的缺点是膜的利用率低、能耗大。所以说,发展大型膜堆、建造大型制水装置,是从减少工程投资、节约能耗、提高运转管理水平出发的。

我国已有 800mm×1600mm 隔板组装的 300—400 对膜的大型电渗析器在运转,单机日产水量为 1000—1500t,脱盐率接近 40%。日本生产的 DS-V 型电渗析装置^[11],膜尺寸为 1120mm×2300mm,组装成四个膜堆,每个膜堆 400 对,共 1600 对。可以把 3000mg/L 的咸水脱到 500mg/L,日产水量 5000t,压力降为 0.14MPa。美国 Ionics 公司在着手进行高达 3m 以上的 Mark IV 型高膜堆实验样机。Mark IV 膜堆有标准化的 Mark III 膜堆 6 倍的产水能力,使用 914mm×102mm 的隔板,组装成三段 960 对,能将 2950mg/L 的咸水脱到 500mg/L,日产水量可达 1000t。

在电渗析膜堆设计中,增多膜对数或扩大膜面积,可以获得大的产水量或高的脱盐率。

然而膜堆由小放大,要解决材料的均匀度与加工精度的问题,还要解决各水流系统布水均匀性的复杂问题,并要求相应的大面积的离子交换膜与之配伍。所以,由小放大,要通过一系列的实验解决设计参数与生产技术问题,绝非是用现成的隔板无限制地叠加,或简单地延长隔板流程所能凑效的。

二、改进运行方式与清洗措施

提高运行稳定性,一直是电渗析装置在实用中致力研究的重要问题。它是与电渗析过程的基本理论——极化现象的研究联系在一起的。一般说来,严格进行原水预处理与合理选用操作参数,可以防止极化。但是,由于各种原因的局部极化与不可能完全去除的水中的杂质,导致装置在运行过程中阻力增加、电阻增大、脱盐率降低的现象是难以避免的。直到最近,电渗析装置连续运转一年以上就算比较好了。至运行参数超过某一限定时,只有拆开膜堆用手工机械清洗膜面与其他部件。若把运行周期提高到两年以上,必将带来更大的经济效益。因为清洗次数多,生产周期就短,部件损坏率高,人力药品消耗量也大。为解决这一问题曾作过许多尝试。我国在装置定期酸洗与定时调换电极极性方面用得比较成功,并逐渐加强了前处理措施,一般能保证生产应用。近年来国外在频繁调换电极极性与不拆槽的化学清洗方面创造了新的成绩。

频繁调换电极极性的装置,缩写为 EDR (Electrodialysis Reversal)。^[12] 它每隔 15—30min 调换电极极性一次,同时调换浓淡水水流系统,完全自动控制。在极性调换期间引起的浓淡水互混的流出液,可用做浓水的补充水。这种运行方法,可以不需要在液流中添加酸或其他化学药品,就可以防止在阴极室产生难溶盐的沉淀,防止膜堆内极化沉淀的生成,明显减轻了有机物质对膜的污染。据报道^[4],若配以耐污染脂肪族阴膜,那么在高硬度苦咸水淡化中,在高达 92%—94% 的原水回收率的情况下,仍能保持运行参数的稳定性。此法美国 Ionics 公司从 60 年代开始研究,经过小型装置试用,于 1973 年正式投入大规模工业应用,取得了令人信服的结果。此后,该公司将制造的电渗析装置,全部改为 EDR 式。目前有百余套装置应用于世界许多地区。现在我国对 EDR 电渗析装置的研究也取得了一定的成绩,日产水量为 1500t。以上的 EDR 苦咸水脱盐装置已投入应用。

不拆槽的化学清洗,顾名思义,是不需要拆开膜堆,而对处于运行安放状态的膜堆直接进行化学药品清洗,以除去膜堆内沉淀物、污染物的方法。它要求使用的化学药品对沉淀物、污染物的溶解能力要强,或者使这些物质变成容易去除的形式,并要求不降低离子交换膜的理化性能与使用寿命。据报道^[13-15],所用化学药品有多种。如,含有络合剂的清洗液,含有螯合剂和表面活性剂的清洗液,含有非离子型表面活性剂清洗液等等。此法日本研究较早,并取得了明显的成绩,已在中、小型装置上试用。据报道,在日本初岛 200m³/d 淡化装置上应用是成功的。按计算,采用化学清洗法比常规定期拆槽清洗法,不但延长了有效运行时间,而且节约运行维护费用 62%—78%,这一方法的研究成功,进一步推进了电渗析装置的运行管理水平。

三、开发天然能源装置

能源危机,举世关注。开发天然能源做为淡化过程的能量来源,已成为当前最感兴趣的

课题之一。电渗析是以电力作为动力的。利用光电转换装置把光能变成电能,或利用风力发电机把风能变成电能引入电渗析应用,在这方面我国已迈出了第一步。1978年在嵊泗建成了 $18\text{kW}\cdot\text{h}$ 的风力发电电渗析海水淡化装置,日产水量 24t 。运转表明,在缺电的沿海岛屿建造风能电渗析海水淡化装置是一种廉价而有效的方法。1980年日本也在香川县建成了太阳热高温电渗析装置。运行温度 $40\text{--}60^{\circ}\text{C}$,将 $34\,000\text{mg/L}$ 的原海水脱到 453mg/L ,日产水量为 10t 。该装置的另一特色是在液流中采用加汽泡的方法。这个多目的试验装置,运行取得了满意的结果。

开展天然能源的研究,需要各方面技术力量的共同努力。目前研究水平还不够高,国内外可数的几个应用装置,包括以天然能源推动的蒸馏与反渗透装置,多属小型实验性装置,产水量不大。虽然能源是不付代价的,但目前工程造价较高,受自然条件的限制很大,所以还达不到推广应用的阶段。如果在技术上进一步完善和提高,降低工程投资,提高能量转换效率,这将是一种具有广泛应用价值的方法。我国沿海、岛屿风力资源丰富,不少内陆与边疆苦咸水地区平均日照时间长,具有开发利用的良好条件。因地制宜地在这些地区建造若干个自然能中、小型电渗析装置,对这些地区的经济开发与改善人民生活将具有很大的意义。

四、以咸水淡化为中心扩展到其他应用领域

至今,电渗析工程的应用,仍以咸水淡化为中心。从目前各种淡化方法发展的情况来看,预计在今后一定时期内,它仍将在咸水淡化中发挥着显著的作用。现在用于淡化的装置研究还在深入,工程技术还在提高,适用水质范围也不断扩大。可以说,它在咸水淡化中仍有相当大的潜力,继续在这方面研究提高、推广应用,发挥其技术优势的主导方面,特别对我国来说,更具有见效快、经济效益显著的现实意义。然而,除咸水淡化外,电渗析工程在其他领域还有若干用途,这正显示出此项技术具有旺盛的生命力与广阔的发展前景。

电渗析浓缩制盐为当前处于第二位的应用,日本从1957年开始进行海水浓缩制盐小型装置的研究。1960年开始试用,到1972年法定废除传统的盐田法,全部改为用电渗析-蒸发制盐。目前年产食盐 $1200\,000\text{t}$,生产每吨食盐耗电为 $150\text{kW}\cdot\text{h}$ 。

电渗析用于废水处理,兼有开发水源、防止环境污染、回收有用成分等多种意义,也是目前比较活跃的研究方面之一。国内外都曾进行过电镀废水的处理、造纸黑液的处理以及中、弱放射性废水的处理等方面的研究,并有几个中小型装置在运转。可以预见,在当前世界各国都在极力呼吁加强环境保护的形势下,电渗析工程在这方面的作用将会愈来愈被重视。

在某些食品、医药行业中,电渗析技术也比较成熟,如将脱脂乳或乳清脱盐,制取类似人奶的高级营养乳品的技术,在美国、日本已应用多年。糖类的精制也有不少实例。氨基酸、酵素、维生素的精制也进入试用阶段。用电渗析生产的无盐酱油早已成为商品。近几年我国进行了牛奶脱盐的研究,电渗析在这方面的应用也将引起人们更大的兴趣。

用电渗析进行某些料液的分离与化工产品的精制可以得到很好的效果。其仍表现为脱盐与浓缩过程。它在其他化工领域中的众多用途,多是从离子交换膜的机能出发进行研究的,其装置与电渗析大不相同。如目前投入应用的电解丙烯腈制取脂肪腈、电解浓盐水制取盐酸与氢氧化钠、铀的电解还原等,都是用离子交换膜作为电解槽的隔膜。随着具有特殊性能的离子交换膜的相继问世,利用离子交换膜以离子形式选择透过的特殊分离效果,或利用电极反应加离子交换膜的特殊分离效果,以形成特种化工分离过程、化工生产过程、生物制

品加工过程、食品加工过程,这是离子交换膜最有前途的发展领域。理想的特种分离膜所产生的高纯度、高效率与某些特种分离效果,如自相催化等,可以形成其他工艺过程所不能替代的若干工艺过程。在这方面,将产生下个世纪最活跃的技术。

膜分离技术是从对生物膜的研究开始的,将离子交换膜用于生物、用于人体,也是展望中的一大方面。目前成功应用的例子有人工肾等。现在,不少生物学家、医学家、膜科学研究工作者对此有浓厚的兴趣,正在进行若干方面的探索,若将膜的性能达到仿生水平,会在这方面创造出惊人的奇迹。

五、发展最佳工艺组合

对于中、小型应用场地,以获得最低费用的产品水为目的,将电渗析过程与其他淡化过程灵活并用,有可能设计出最佳工艺组合系统。我国用电渗析-离子交换法制取纯水已获得相当丰富的经验,取得了明显的经济效益。一般认为,电渗析出水 50—100mg/L 为宜。反渗透-电渗析工艺组合进行海水淡化的研究,也有资料报道^[16]。认为用反渗透作为第一级脱盐,浓度降至 4000—6000mg/L 时,接用第二级电渗析脱盐是一个较佳的选择。这样不但费用可降低 20% 左右,而且保证了系统的稳定性。我国反渗透技术开始进入实用阶段,研究反渗透-电渗析最佳工艺组合系统,也是一个具有实际意义的问题。又如用超过滤—电渗析进行海水淡化,以超过滤为主要的预处理步骤,可省去过程加酸。至于电渗析在其他方面的应用,因处理料液的复杂性,可供工艺组合考虑的过程就更多了。如造纸黑液处理,根据料液的性质与处理要求,就有扩散渗析—电渗析、扩散渗析—电渗析—离子交换、超滤—电渗析—离子交换等多种可供选择的流程。再如放射性废水处理,也有电渗析—离子交换树脂填充床、电渗析—离子交换等不同组合流程的实例。有机料液的分离提取工艺,采用超滤—电渗析—反渗透浓缩组合系统的情况是较多的,其中电渗析作为脱盐单元,取代传统的离子交换法,整个工艺过程都在无相变、不升温的情况下进行。随着电渗析应用领域的不断扩大,对工艺组合的研究必将提高到重要的位置上来,以不同技术自身的优势,呈现出一个经济合理的最佳工艺系统。

六、关于高温电渗析

美国、以色列等国在 60 年代就开始了高温电渗析技术的研究工作^[17] 70 年代初期与中期,美国 Ionics 公司连续进行了高温电渗析的研究与海水脱盐的现场试验,并作了多次报道^[18-19]。可以说,至 70 年代高温电渗析海水淡化技术已被公认是电渗析技术的重要发展方向之一。美国的研究结果表明,水温自 25℃ 升高到 80℃,溶液电导率增加了一倍多,而液体粘度降为原来的 35%,离子交换膜的电流效率没有发生明显变化,电渗水迁移率下降约 15%。膜电阻降低的温度系数为 2%。另外,高温下隔板网的湍流效果不大,这就允许在隔室中填充稀疏的网格。因此就产生了海水淡化中低的直流耗电与低动力耗电。现场论证试验表明,将 35 000mg/L 的海水淡化至 500mg/L 的饮用水,总耗电为 8—9kW·h/m³,能耗降低了一半。这一结果大大提高了电渗析在海水淡化中的竞争能力,引起了世界各国的兴趣。

然而,进入 80 年代后,美国停止了高温电渗析的实验。其他电渗析技术先进的国家也未开展高温电渗析的实际工作。近几年日本从香川县 10m³/d 高温电渗析试验研究的现场

数据中提出了新的看法^[20]。

1. 温度对海水特性的影响

- (1) 温度升高,水溶液电导迅速增大(图 1-7a);
- (2) 温度升高,水溶液粘度明显降低(图 1-7b)。

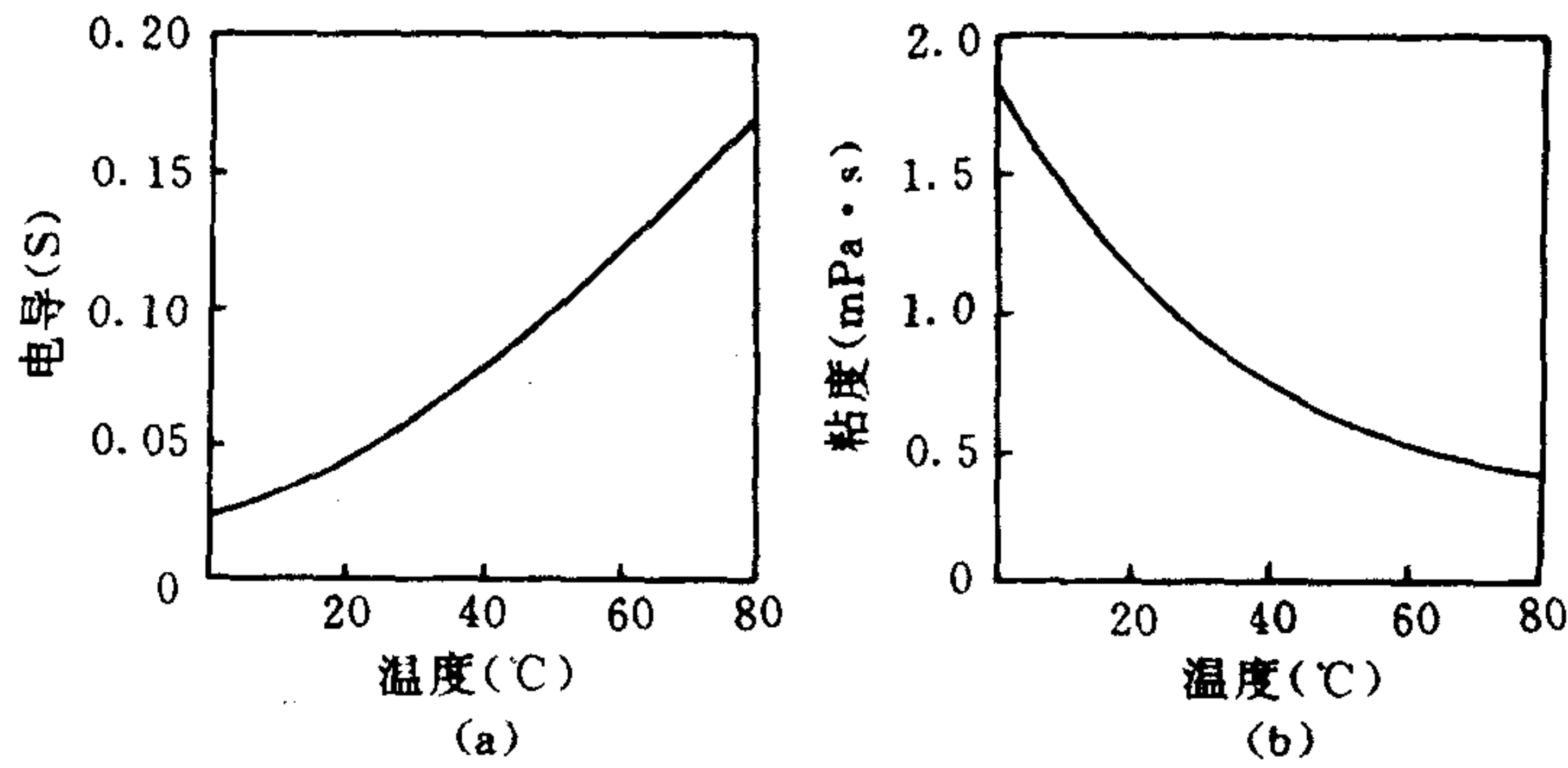


图 1-7 温度对海水特性的影响

a. 对电导的影响; b. 对粘度的影响

2. 温度对膜性能的影响

- (1) 离子在膜内的迁移数,随温度升高略有提高(图 1-8a);

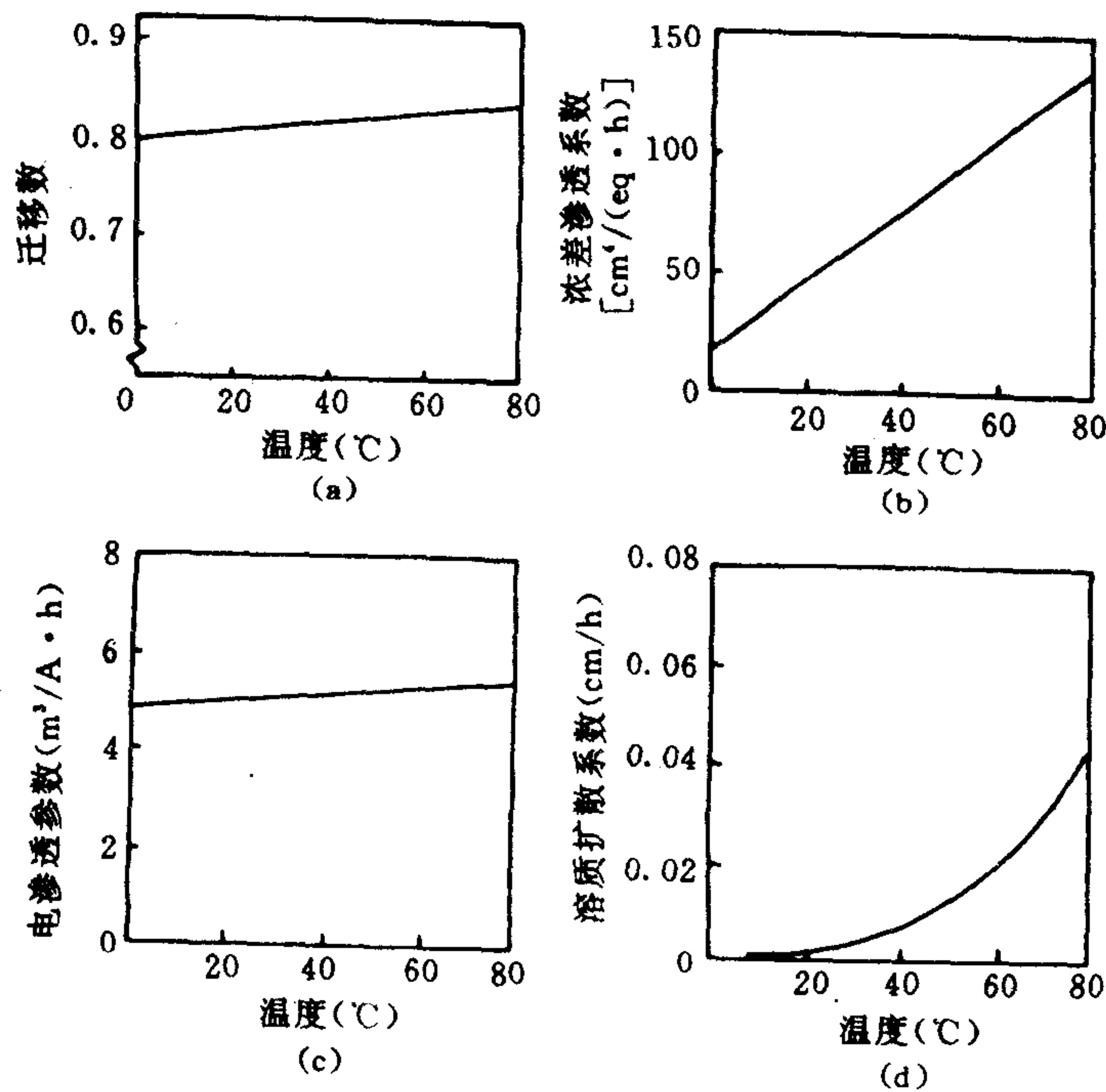


图 1-8 温度对离子交换膜性能的影响(eq 为克当量)

a. 对迁移数影响; b. 对浓差渗透系数影响;
c. 对电渗透系数影响; d. 对溶质扩散系数影响

- (2) 浓差渗透系数随温度上升急剧增大(图 1-8b);
- (3) 电渗透系数随温度上升略有提高(图 1-8c);
- (4) 溶质扩散系数随温度上升急剧增大(图 1-8d)。

电渗析在 30—40℃ 下运转比较有利。这是根据在 10m³/d 高温海水淡化装置上所获得的数据提出的(见图 1-9)。30℃ 以上,电渗析海水淡化的耗电曲线趋于平缓。

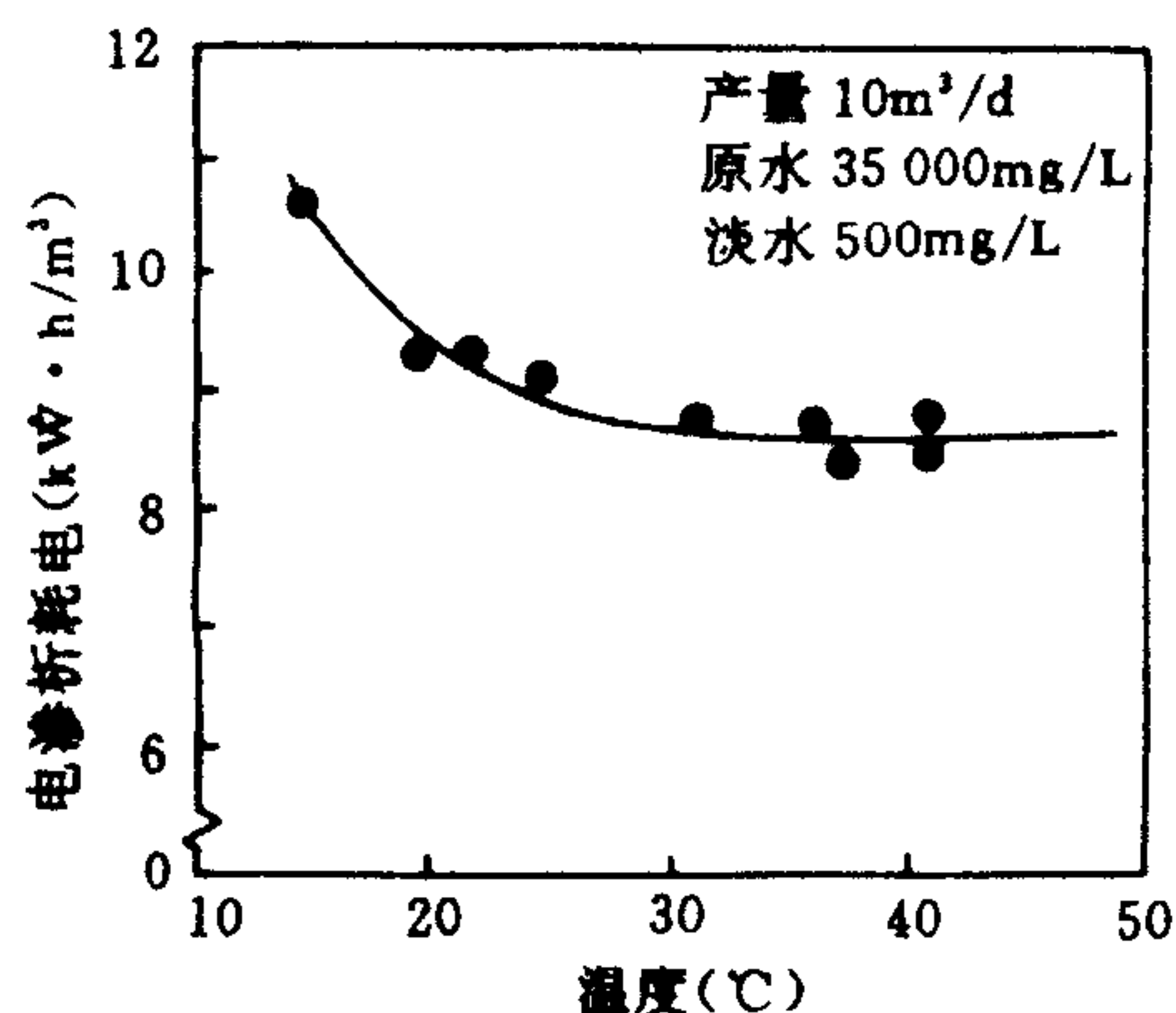


图 1-9 温度对电渗析过程的影响

目前,高温电渗析海水淡化未进入应用阶段与反渗透技术的兴起有关。建于马耳他的反渗透海水淡化工程,采用能量回收装置,达到制水耗电 5.8kW·h/m³ 的经济指标,这是电渗析展望中的指标所不及的。然而对于电渗析除脱盐以外的其他分离过程来说,高温过程仍具有明显的优点。温度引起的膜性能的变化,可以通过膜结构的改进,达到一定程度的控制。对高温电渗析目前还不能作最终的结论,需要进一步的研究。

参 考 文 献

- [1] Taylor, I. G., and Haugseth L. A., 1976, Yuma Desalting Plant Design, *Desalination*, 19(1/2/3):505.
- [2] 给水处理电渗析专题研究组, 1981, 给水处理电渗析技术研究综合报告, 冶金建筑(增刊):11.
- [3] 张维润, 1986, 我国电渗析技术的进展与经济效益, 水处理技术, 12(3):150.
- [4] Elyanow, D. et al., 1982, Parametric Tests of an Electrodialysis Reversal System with Aliphatic Anion Membranes, Report to OWRT, 4.
- [5] Juda, W. and McRae, W. A., 1950, Coherent Ion-exchange Gels and Membranes, *J. Am. Chem. Soc.*, 72: 1044.
- [6] Seto, T. and Ehara, L., 1976, Seawater Desalination by Electrodialysis, 5th Inter. Symp. on Fresh Water from the Sea, 3: 131.
- [7] 佐田俊胜, 尾上康治, 1975, イオン交換膜が工業中的应用, 石油学会志, 18(5): 371.
- [8] 李仲钦, 1985, 我国离子交换膜和树脂技术的发展, 水处理技术, 11(5): 15.
- [9] Solt, G. S., 1970, Design of the World's Largest Electrodialysis Installation, 3rd Inter. Symp. on Fresh Water from the Sea, 2: 267.
- [10] Henry, Valcour, Jr., 1985, Recent Applications of EDR, *Desalination*, 54: 163.
- [11] Takuo Kawahara, 1977, The Development of a New Electrodialyzer, *Desalination*, 23: 213—221.
- [12] William, E. Katz, 1979, The Electrodialysis Reversal (EDR) Process, *Desalination*, 28: 31—40.
- [13] 公开特许公报, 1975. 5, 昭 50—50278.
- [14] 公开特许公报, 1976. 11, 昭 51—131477.
- [15] U. S. Patent, 1979. 3, 4, 144, 185.

- [16] Schmoldt, H. et al. , 1981, Desalination of Seawater by an Electrodialysis-Reverse Osmosis Hybrid System, *Desalination*, 38 : 567.
- [17] 小森良三, 1978, 高温电气透析, 日本海水学会志, 32(4) : 222—229.
- [18] Leitz, F. B. et al. , 1973, High Temperature Electrodialysis, 4th Inter. Symp. on Fresh Water from the Sea, 3 : 195.
- [19] Leitz, F. B. et al. , 1976, Desalination of Sea Water by Electrodialysis, 5th Inter. Symp. on Fresh Water from the Sea, 3 : 105.
- [20] 石田义哲, 1985, 电气透析, 来华技术讲座.

第二章 离子交换膜

第一节 离子交换膜的基本概念

一、离子交换膜与离子交换树脂

离子交换膜就其本质而言,是一种片状的离子交换树脂。它们都是含活性交换基团的高分子聚电解质。相互之间,不但有相同的化学组成和结构,而且在用途方面也有许多相似之处。异相离子交换膜就是用离子交换树脂,通过与粘合剂混炼拉片,再加网热压制成的。但是,它们之间,除形状之差而外,也存在着如作用机理(见图 2-1)、使用装置、驱动力、脱盐范围等不同之处,可见表 2-1。

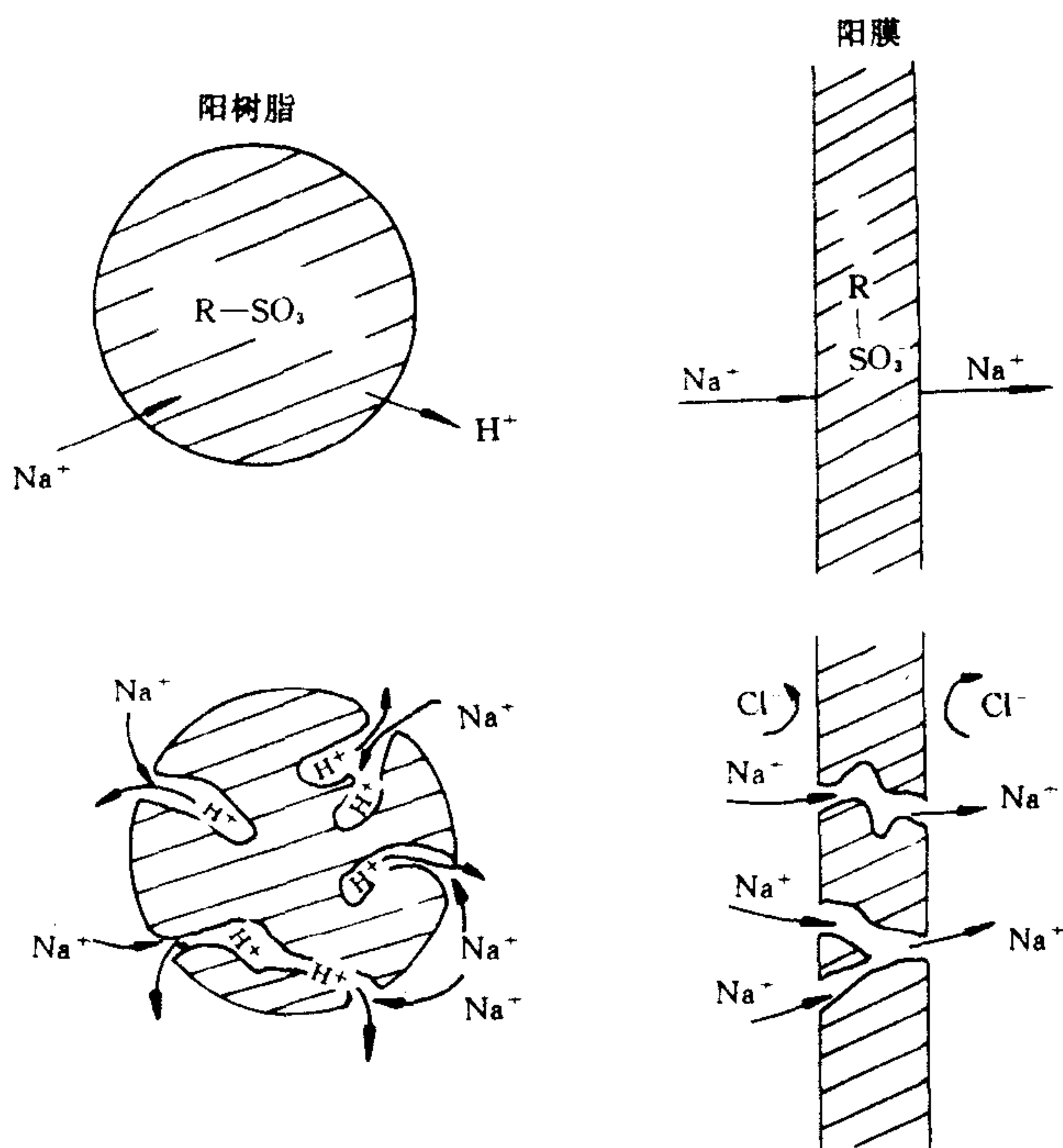


图 2-1 离子交换膜与离子交换树脂的作用机理示意图

表 2-1 离子交换膜与离子交换树脂的比较

项 目	离子交换膜	离子交换树脂
形 状	片状薄膜	颗粒状
化 学 组 成	高分子聚电解质	高分子聚电解质
化 学 结 构	高分子母体+活性交换基团	高分子母体+活性交换基团
作 用 机 理	离子的选择透过	离子选择吸附交换
主 要 用 途	脱盐、浓缩、分离、提纯、精制等	脱盐、浓缩、分离、提纯、精制等
应 用 装 置	电渗析器、渗析器、电解槽、电池等	离子交换床
应 用 方 法	定期清洗,不必再生	转型、酸碱再生
除 盐 范 围	中等浓度或高浓度电解质溶液	低浓度电解质溶液
驱 动 力	电能化学能或机械能	化学能

二、离子交换膜的定义

实用离子交换膜从 1950 年问世至今已达 40 年,在国际上仍未对其形成一个统一的定义。在许多书刊上,经常看到以下的一些提法:

- (1)“膜状的离子交换体(或树脂)”;
- (2)“具有离子交换功能的高分子膜”,或“具有离子交换作用的膜状高分子体”;
- (3)“具有离子活性交换基团的高分子膜”;
- (4)“具有对离子选择透过性的膜状高分子聚合物”;
- (5)“具有选择透过能力及独特电性能的膜状离子交换体”。

显然,上述种种说法大都从形状、结构、机理、性质等不同方面加以强调。为了给予既简单又全面的表达,我们定义为:离子交换膜就是具有选择透过性的膜状功能高分子电解质。这样的定义,不但揭示了离子交换膜的形状、结构、机理和性质,而且对其用途也作出了概括。功能高分子是离子交换膜的归类 and 所属,而它的本质就是一种高分子聚电解质。所谓功能性高分子,是在高分子的主链或侧链上引入某种有特殊功能的基团而成的高分子聚合物。这样一来,膜的构造很明显是由高分子母体和特殊的活性基团组成。既是聚电解质,膜在溶液中便可以解离出带电的离子。于是,它能显示出具有导电性能的特点,而别于常用的如醋酸纤维素、芳香族聚酰胺及聚烯烃等系列的中性反渗透膜。功能高分子比普通高分子具有更高超的本领,它不仅使材料保证充分的力学性能,而且能在光、电、吸附、催化、选择透过、生理以及耐温和抗腐蚀等方面具有特定的功能,这种功能都随基团性质而异,离子交换膜的功能集中表现在它的选择透过性上,所以可称之为具有选择透过性的功能高分子膜。这种选择透过性不仅仅限于对离子的作用。例如:在直流电场的作用下,它可以实现对离子选择透过的电渗析;在浓差作用下,它可以进行选择渗析离子的扩散渗析;在压力作用下,它既能够产生对溶剂分子的反渗透,又可以对离子化合物进行压渗析。

当然,离子交换膜与反渗透膜之间并不存在等同的关系。反渗透膜的类型是多样的。近年开发起来的所谓荷电型反渗透膜,则属离子交换膜范畴,只不过在构造上不同于通常电渗析用的离子交换膜罢了。

三、离子交换膜的名称

1. 名称

关于离子交换膜的名称,如同它的定义一样,也可看到多种说法,表 2-2 是目前常见的

5 种称呼：

表 2-2 常见离子交换膜的名称

来 源	名 称
传 统 习 惯	阳离子交换膜或阴离子交换膜
早期制备方法	阳离子交换树脂膜或阴离子交换树脂膜
作用机理	阳离子选择透过膜或阴离子选择透过膜
化 学 结 构	阳离子膜或阴离子膜
通 常 简 称	阳膜或阴膜

显然,根据定义和作用机理,命名为离子选择透过性膜是较为确切的。由于长期以来的习惯,我国仍然沿用离子交换膜这一旧称。阳膜和阴膜作为阳离子交换膜和阴离子交换膜的简称也符合现行国家标准。需要指出的是,表 2-2 中第四种命名法,有人把阳离子交换膜简称为阳离子膜,将阴离子交换膜简称为阴离子膜,这就不对了。阳离子交换膜,在其化学结构上具有带阴电荷的固定交换基团,应该称作“阴离子膜”;相反,对于阴离子交换膜,则应称之为“阳离子膜”。此点需予以注意。为避免混淆,最好不用阳离子膜或阴离子膜的叫法。

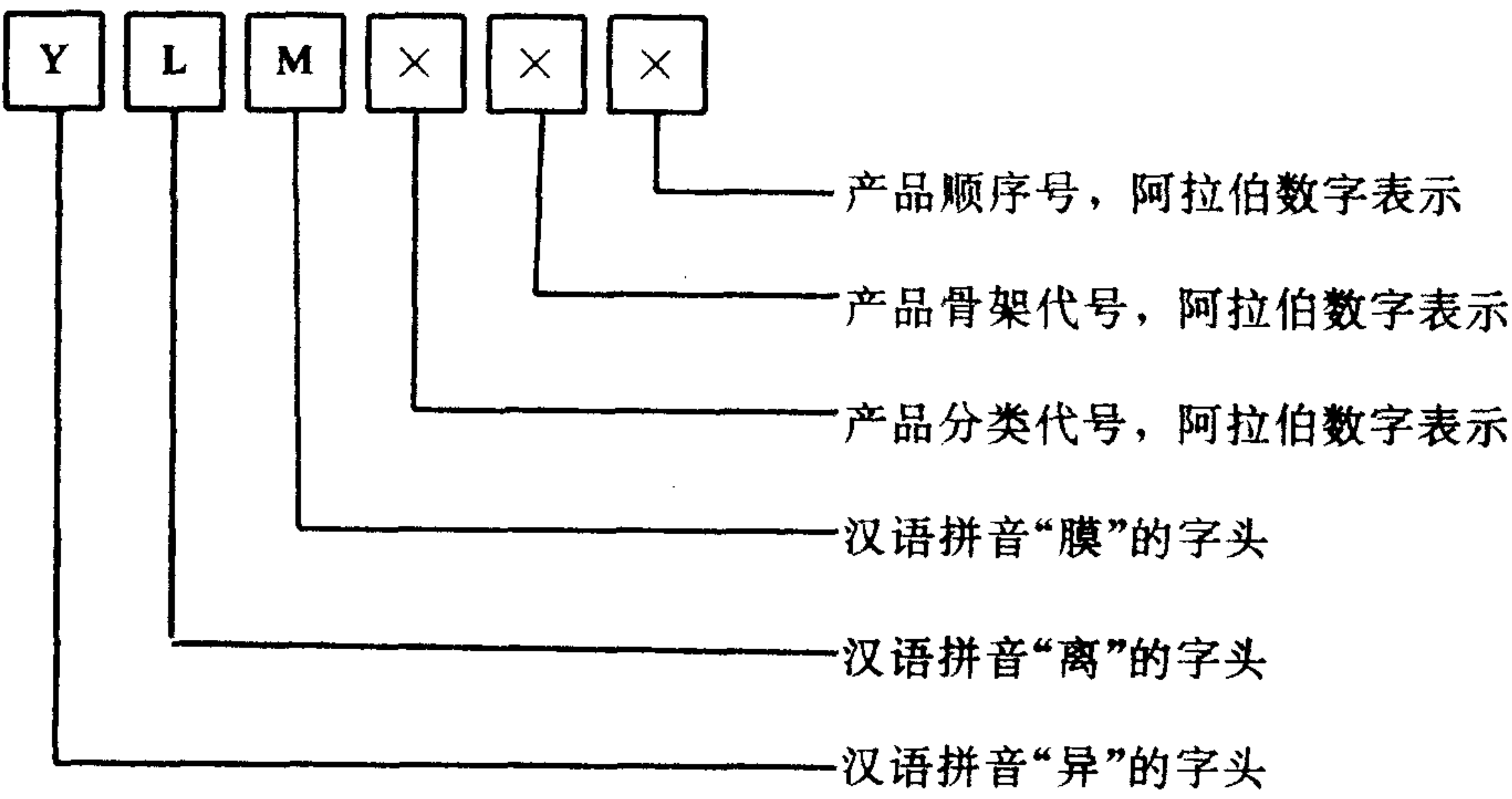
为了叙述的简便,以下将以膜、阳膜和阴膜分别代表离子交换膜、阳离子交换膜和阴离子交换膜。

2. 化学命名

参照石油化工部 1977 年 7 月 1 日颁布的《离子交换树脂产品分类、命名及型号》的标准,在《异相离子交换膜》国家标准中^①规定了异相离子交换膜化学名称的命名法。

异相离子交换膜的名称以大写的拉丁字母 YLM 表示。Y、L、M 分别表示“异相”、“离子交换”和“膜”三个词汉语拼音字母的字首。膜的品种和型号以三个阿拉伯数字组成:首位数代表产品分类(见表 2-3)、第二位数代表骨架分类(见表 2-4)、第三位数代表产品序号。

膜的品种、型号的图解如下:



① 报批稿。

表 2-3 离子交换膜的产品分类

代号	分类名称
0	强酸性
1	弱酸性
2	强碱性
3	弱碱性
4	螯合性
5	两性
6	氧化还原性

表 2-4 离子交换膜的骨架分类

代号	分类名称
0	苯乙烯系
1	丙烯酸系
2	酚醛系
3	环氧系
4	乙烯吡啶系
5	脲醛系
6	氯乙烯系

如上海化工厂等目前生产的异相离子交换膜,其主要成分是苯乙烯型离子交换树脂,聚乙烯为粘合剂,阳膜为强酸性,阴膜为强碱性,命名为:

YLM001——强酸性苯乙烯系异相阳离子交换膜;

YLM201——强碱性苯乙烯系异相阴离子交换膜。

对于均相膜的化学命名法,目前尚无统一的规定,多根据成膜工艺、基材、性质和分类等由科研或生产单位自行确定。如国家海洋局第二海洋研究所研制的“涂浆法聚氯乙烯氯纶均相离子交换膜”,是以涂浆方法为成膜工艺,氯纶织物为增强材料,聚氯乙烯是它糊剂的主要成分,膜类属均相膜。为了进一步明确某一膜的酸、碱性及其强弱程度,有些膜也将此列入命名中。如“氯醇橡胶强碱性均相阳离子交换膜”。

3. 商品牌号

由于离子交换膜的化学名称比较复杂,所以,常用某一代号,即商品牌号来表示。表示方法也是研制或生产单位自定。目前尚无统一的标准规范。以下举例说明几种常用的国产商品膜牌号的含义。

3361/3362:这是目前上海化工厂生产的苯乙烯系异相离子交换膜,前者为 YLM001,后者为 YLM201。代号中开头的“3”是膜生产车间在工厂内产品号;第二个“3”表示层压制品的总称;“61”和“62”分别表示阳膜和阴膜的产品序号。

CM-001:为上海嘉定封浜化工厂生产的含浸法聚乙烯型苯乙烯系均相阳膜。“CM”为“阳膜”英文(Cation Membrane)的两字首;“001”为产品序号。

E-105:为湖州化工厂生产的含浸法聚乙烯型苯乙烯系均相阳膜。“E”为“聚乙烯单体”英文(Ethylene)的字首,表示底膜材料;“1”是阳膜代号,“05”是产品的序号。

S-203:是目前镇海环保设备厂和宜兴化学试剂厂生产浸胶法聚砜型强碱性阴膜。“S”为基膜材料“聚砜单体”英文(Sulfone)字首;“2”为阴膜代号;“03”为产品序号。

P102:是目前湖州化工厂生产的流延法聚苯醚型强酸性均相阳膜。“P”为“膜材聚苯醚单体”英文(Phenyl Ether)的字首;“1”为阳膜代号;“02”是制品阳膜的序号。

F101/F201:是浸胶法偏氟乙烯型均相膜。F101 是强酸性阳膜,F201 是强碱性阴膜,“F”系指基材为含氟(F)的塑料,它是“氟乙烯”英文(Fluoroethylene)的字首;“1”为阳膜代号,“2”为阴膜代号;“01”为产品序号。

CH-231/CH-232/CH-233:这是南新纯水设备厂生产的浸胶法氯醇橡胶型强碱性阴膜。“CH”是基膜材料“氯醇橡胶”英文(Chloroethanol)的字首;“2”表示阴膜代号;“3”为季铵型基团代号;最后的“1”,“2”,“3”都是该制品膜的序号。

DS-01/DS-02:这是由国家海洋局第二海洋研究所研制的两种苯乙烯系强酸性均相阳膜。前者以聚氯乙烯为粘合剂,后者用过氯乙烯作粘合剂。“DS”是“脱盐”英文(Desalination)的缩写;“01”,“02”是产品序号。

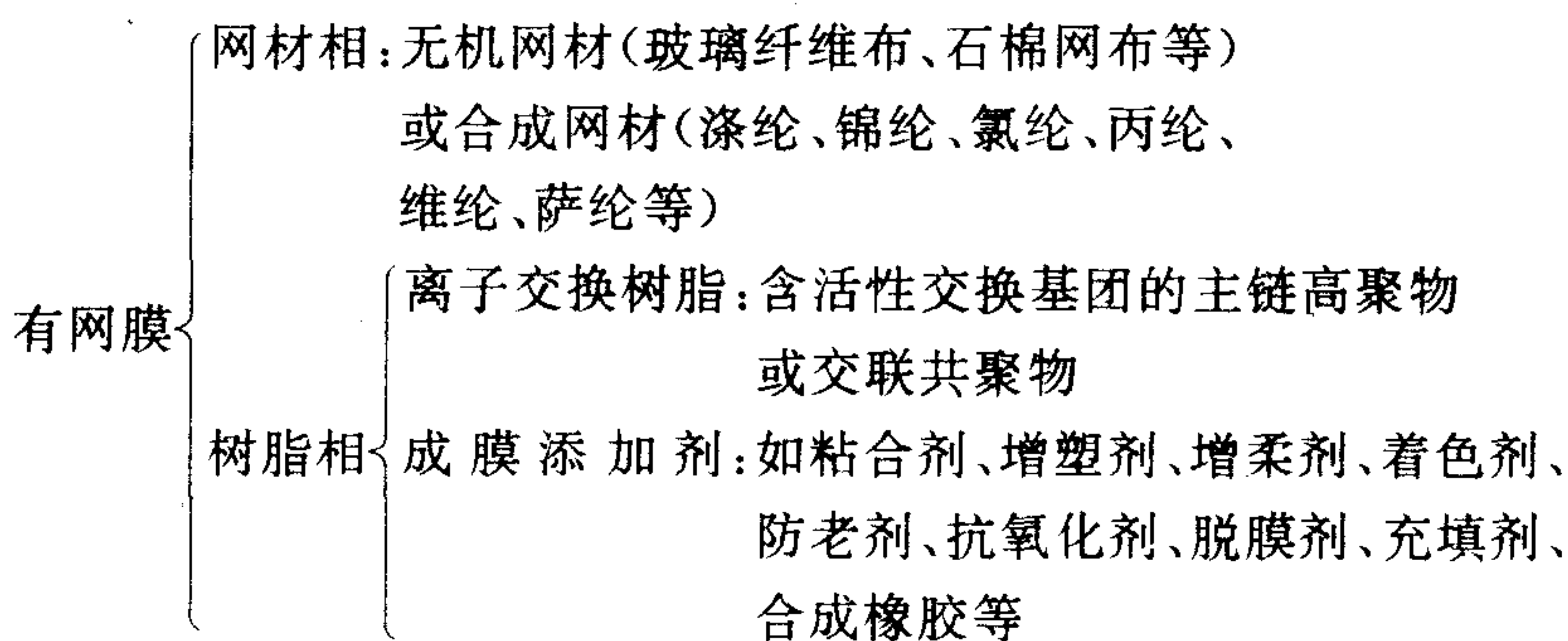
第二节 离子交换膜的组成和结构

一、基本组成

根据组成的不同,离子交换膜可分有网膜、无网膜和衬底膜三类。

1. 有网膜

这种膜由树脂相和网材相组成:



树脂相是膜的主体成分,通常占膜重量的60%以上。它由离子交换树脂,即含活性交换基团的主链高聚物或交联共聚物,以及成膜添加剂组成。前者是决定膜性能的关键,后者根据性能和成膜的需要有选择性地加入。网材相主要起增加膜机械强度的作用,所以又叫增强材料,它是无机或合成高分子纤维的织物。选用条件取决于与树脂粘着性能、化学稳定性、尺寸稳定性及机械和电学性能,来源和价格也是考虑的因素。

2. 无网膜

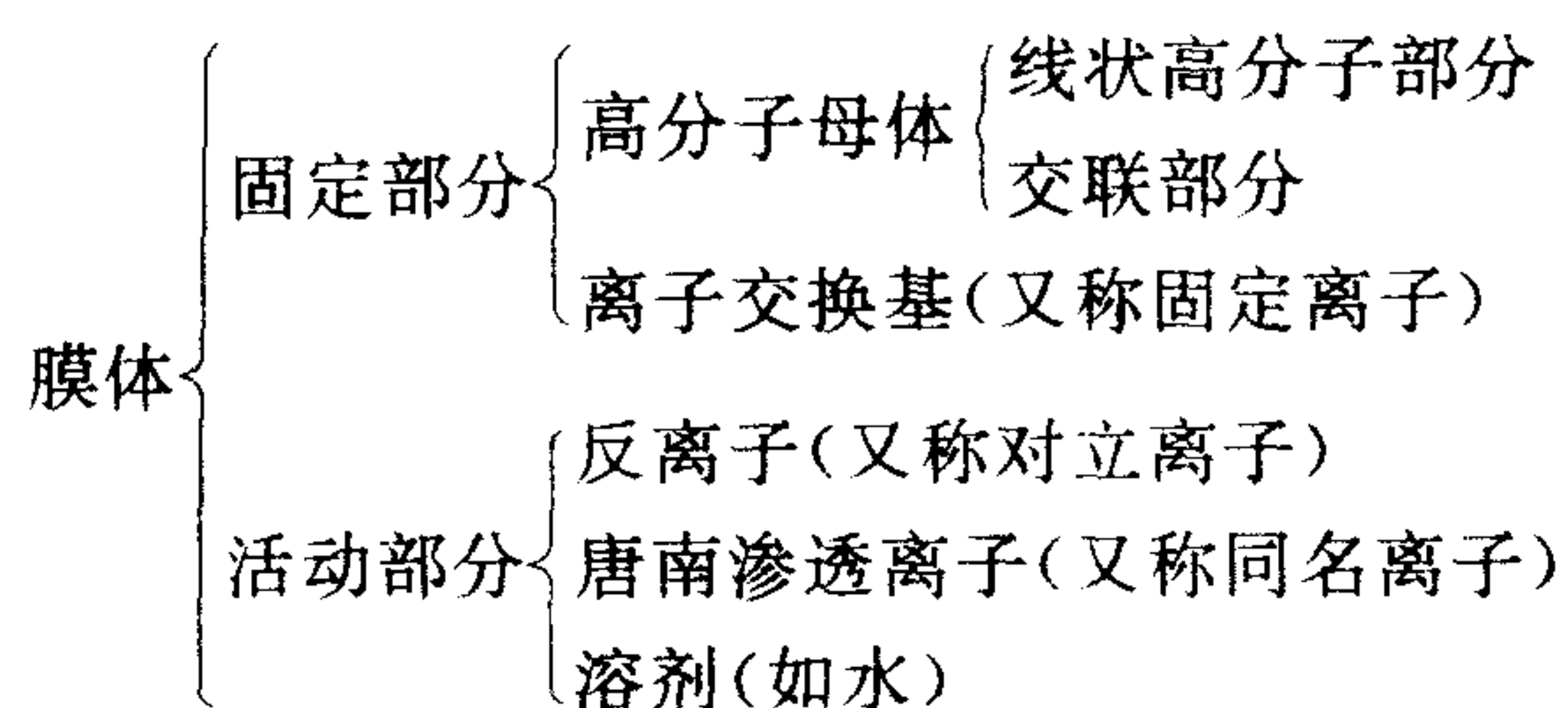
所谓无网膜是在膜组成上仅有树脂部分,而没有衬底和增强网,这种膜可称之为完全均相膜。其往往是通过单体聚合或使单体浇铸在夹套中聚合成膜。此外,用切削法或流延法成膜也可制得无网膜,为了满足膜性能的需要,也可以加入上述某些添加剂,这种膜的最大特点是交换容量高,电化学性能好。

3. 衬底膜

以聚烯烃或其衍生物的薄膜为底材,通过化学法或辐照法使含浸的单体接枝聚合,再导入活性基团而制成的离子交换膜属于衬底膜。显然,这种膜是由底膜和活化的接枝共聚合物两部分组成。这种膜具有良好的电化学性能,但尺寸稳定性较差。

二、化学结构

膜的微观构造基本上与离子交换树脂相同,膜体大至分为:



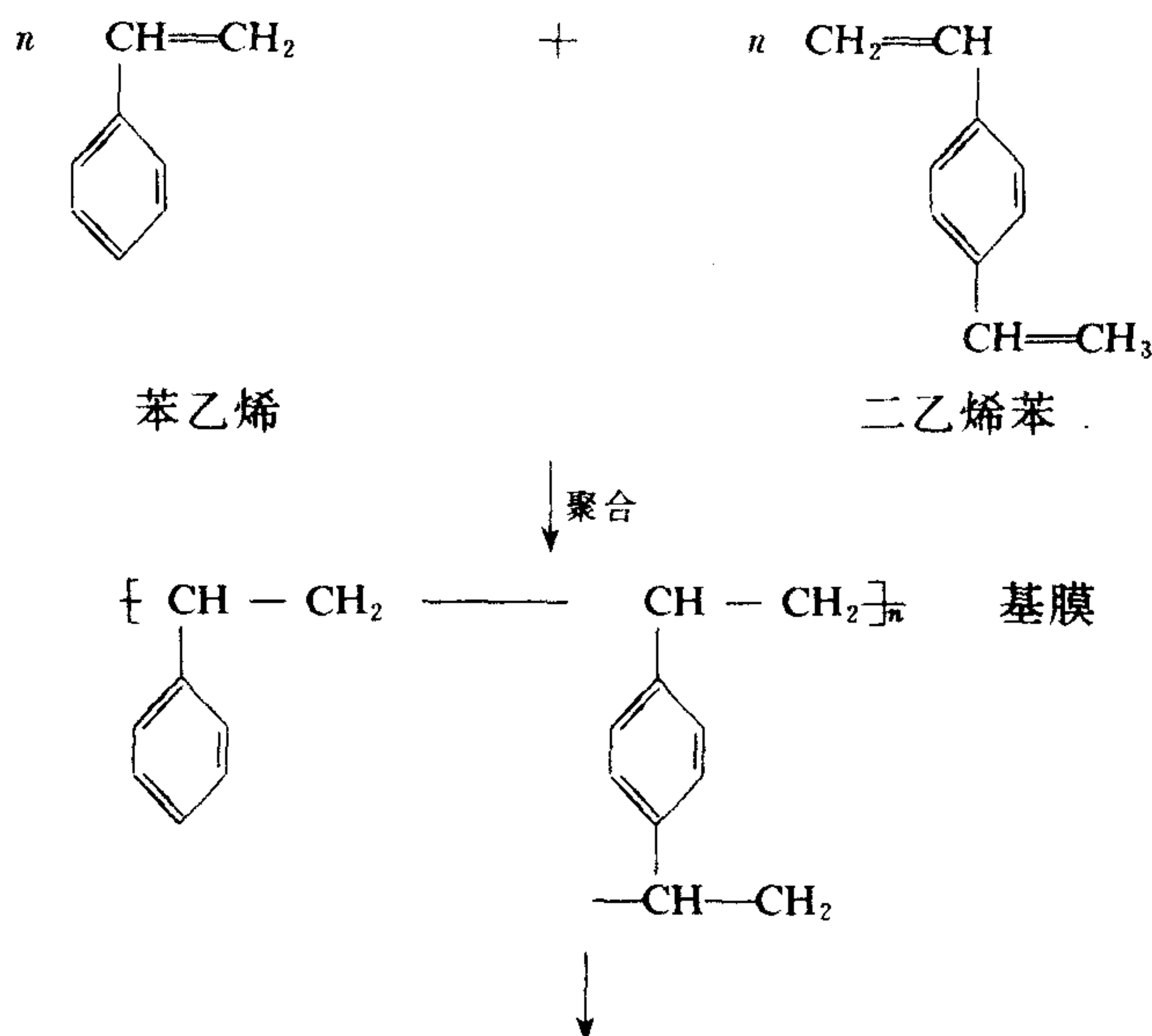
固定部分是离子交换膜的核心,也是膜中最主要的结构成分。因为有离子交换基的存在,必然有反离子同时并存,以组成膜中具有离子交换作用的活性功能团。又由于唐南平衡和孔隙结构的存在,所以唐南离子和水在膜中的存在也是毋庸置疑的。唐南离子的多少与离子交换基的性质和浓度有关,它反映了膜选择透过性的大小。水分含量的多少则取决于膜结构的疏松和紧密的程度。由此可知,对膜性能具有决定性意义的是高分子母体和活性功能团。它们是膜中化学结构的两大主要部分。唐南渗透离子和溶剂只不过是依附于膜体中的成分。

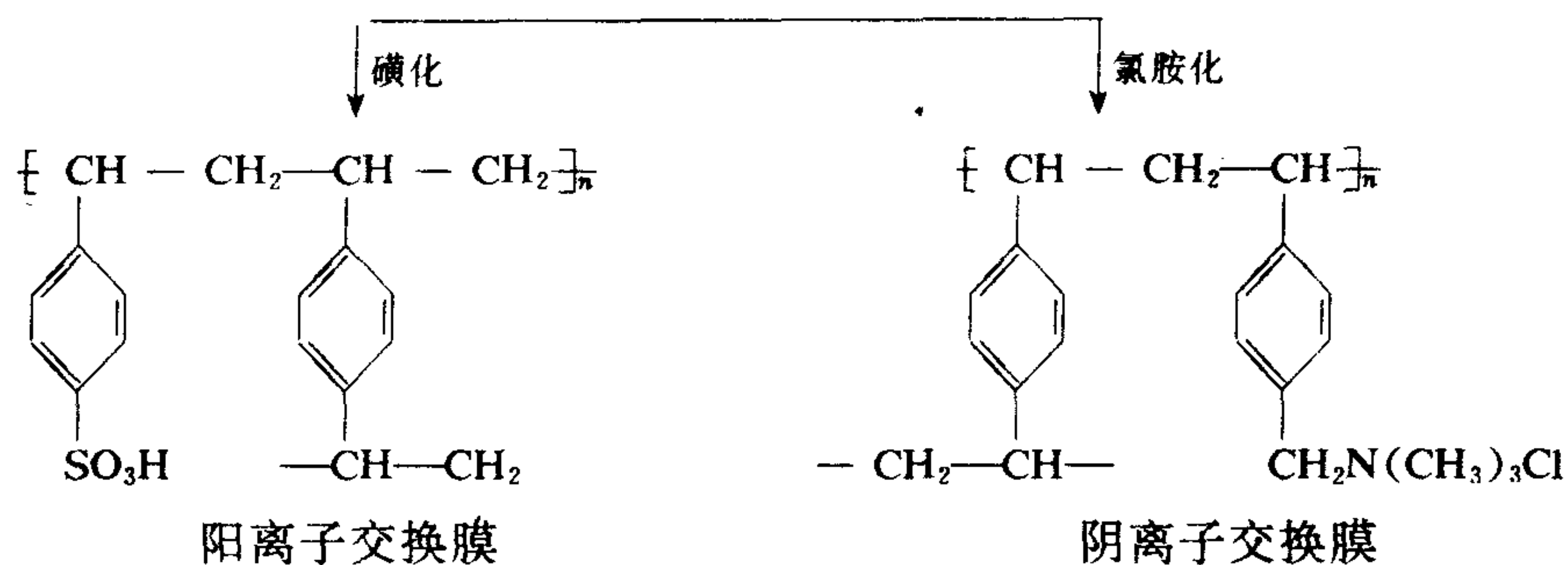
1. 高分子母体

高分子母体是膜状的高聚物,大部分膜的母体都包括有线链型高分子部分和交联部分,以形成立体型的网状结构。高分子母体多属交联共聚物,以此作为膜的骨架结构,通过化学反应导入活性功能团而制成离子交换膜。所以,通常又将这种高分子母体称为基膜。基膜具有如下三个基本特点:

- (1) 必须是膜状的高分子化合物;
- (2) 不含活性离子交换基团;
- (3) 具有可导入活性离子交换基团的官能基。

例如,由苯乙烯和二乙烯苯聚合生成膜状的苯乙烯-二乙烯苯交联共聚物,就是离子交换膜中的高分子母体,或称基膜。通过磺化反应在苯环上引入磺酸活性基团便制成阳膜,通过氯胺化反应





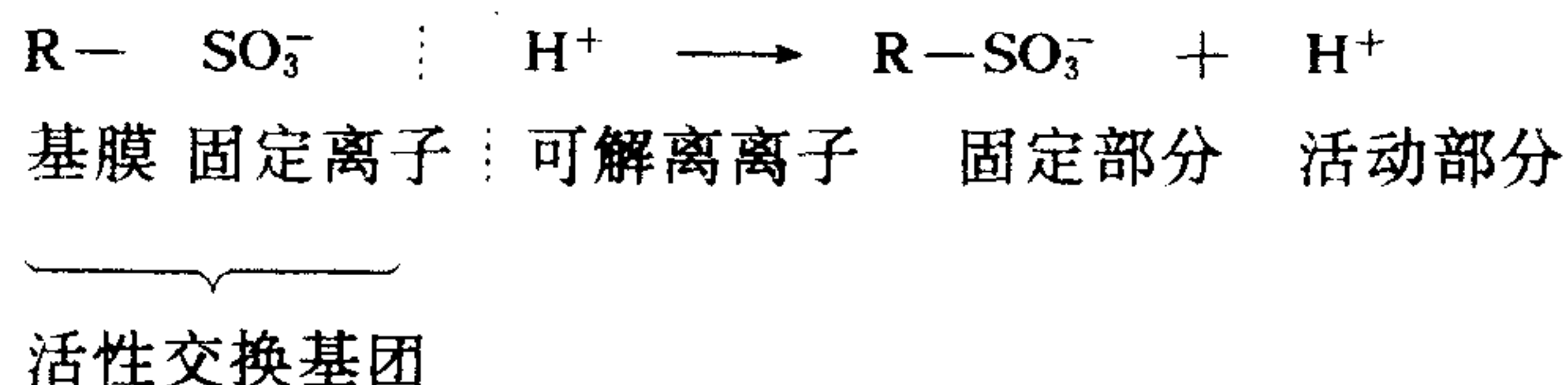
在苯环上引入季铵活性基团便制成阴离子交换膜。

为了结构表达的方便,上述基膜往往用“R”表示,那么对于磺酸型和季铵型的苯乙烯系阳膜和阴膜便可简单表示为:

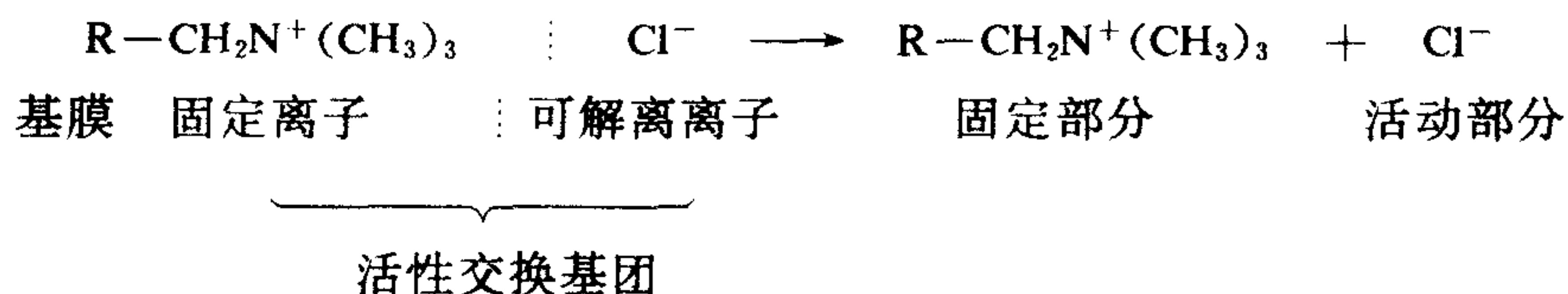


2. 活性离子交换功能团

活性离子交换功能团是指通过化学反应被导入于基膜中,与高分子母体成化学组合,而具有离子交换功能的基团。它是由阴离子和阳离子组成。其中一种离子固定地与基膜相连,不可解离,称为“固定离子”。因为离子交换功能全赖于这种离子,所以,它又被称为离子交换基。另一种离子带有与固定离子相反的电荷,依靠静电引力与固定离子相连。如将膜放入电解溶液中,它便会自动解离进入液相,所以通常称为“可解离离子”或称“反离子”等。对于氢型的磺酸性阳膜来说,固定离子是带负电荷的阳离子 $\text{R}-\text{SO}_3^-$,可解离离子是带正电荷的阳离子 H^+ 。它的化学结构可以表示为:



同理,对于氯型的季铵性阴膜来说,固定离子和可解离离子分别是带正电荷的阳离子 $\text{R}-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ 和带负电荷的阴离子 Cl^- ,于是它们的化学结构可以表示为:



三、物理结构

通过溶解反应,X射线衍射和电镜扫描等方法,对膜的微观结构进行观察分析,业已证明膜的物理结构非常复杂。膜体中的物理结构,如孔隙结构、交联结构、接枝结构、缠绕结构等,也随制备工艺的不同,差异很大。

1. 孔隙结构

如图 2-2, 孔隙结构是离子交换膜最基本的物理结构, 也是任何离子交换膜必须具有的共同结构。根据应用要求的不同, 成膜孔径可有大小之分。孔隙为物质输送的通道, 让被选择透过的离子或分子从膜的一侧迁移到另一侧。根据孔隙结构的不同, 膜可分为多孔膜和致密膜两种。前者存在物理性大孔, 可分筛较大物质; 后者只存在由于高分子空间(自由溶积)所形成的化学性孔, 这种膜又叫作多孔质膜, 以较小分子或离子为分离对象。电渗析通常所用的膜正是这种致密性的多孔质膜, 它的微细孔隙大约在 100 \AA 以下, 大多数是几个 \AA 至 20 \AA 。从剖面看, 它们是一些迂回曲折的通道, 其长度远远大于膜的厚度。为了防止或减轻膜面的浓差极化或有机污染, 有时也在电渗析过程中使用多孔性膜作阴离子交换膜。成孔的方法有多种, 例如: 控制交联剂的加入量, 改善膜的交联程度; 在成膜过程中加入致孔剂(可溶性的盐类或金属粉末固体、易挥发的液体), 然后经溶解、抽提, 或用挥发溶剂等方法处理; 还可以利用某些高结晶性和疏水性的物质与离子交换树脂混合成膜, 再经热处理而成孔隙。

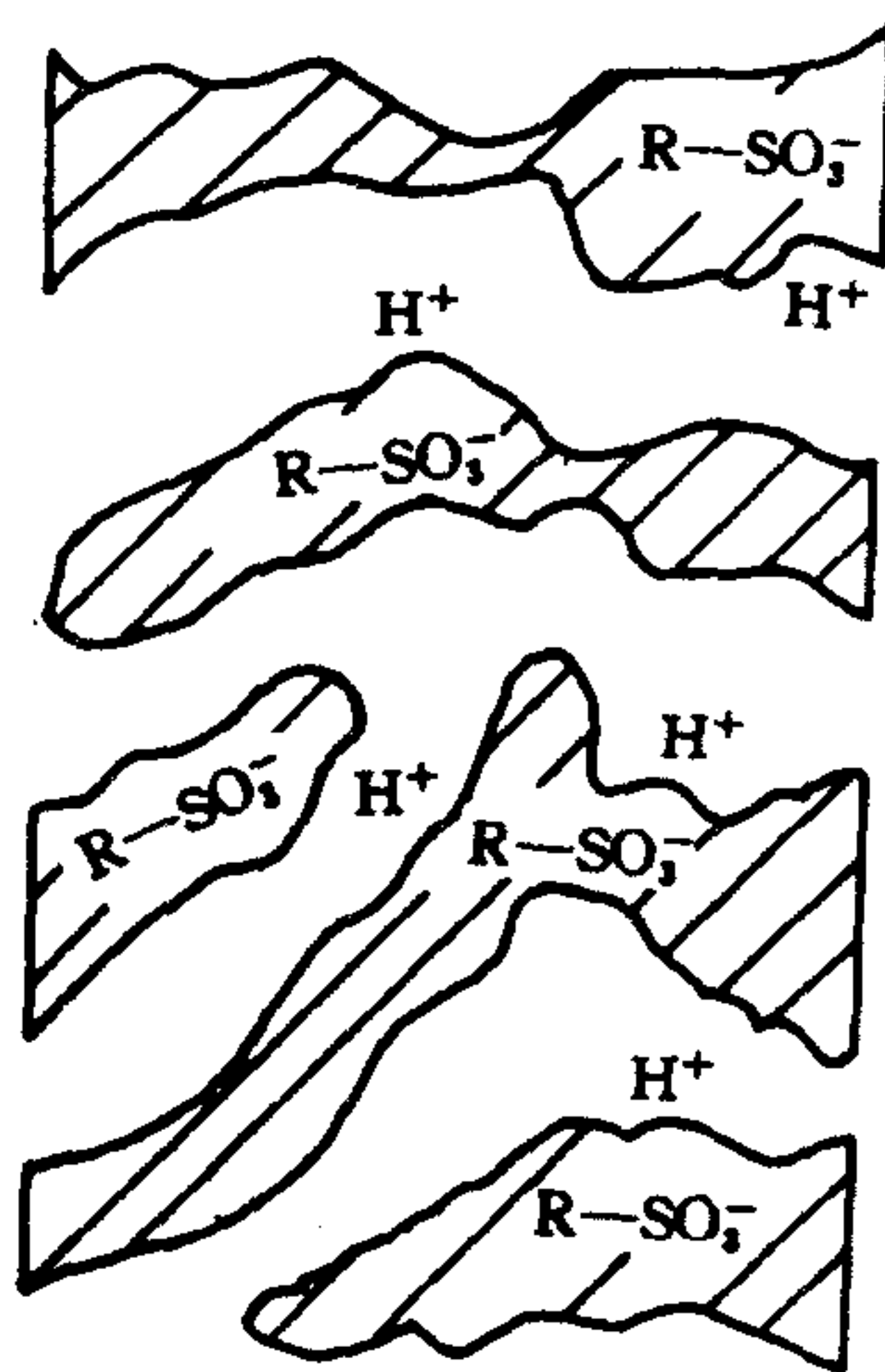


图 2-2 膜(磺酸型阳膜)的孔隙结构

2. 交联结构

如图 2-3, 交联结构是通过交联剂与单体的共聚合反应形成。高分子聚合物的结构一般分为线性、支链型和体型三种(如图 2-4)。交联膜属体型网状结构, 非交联膜属线型或侧链型结构。具有交联结构的膜比非交联膜具有更好的机械强度、尺寸稳定性、化学稳定性和选择透过性。但是, 交联度高的膜, 往往使交换容量、水分含量和导电性能下降。可见, 交联度与膜性能有着十分密切的关系, 它直接反映出膜结构的疏松和紧密程度。交联度的大小取决于成膜过程中交联剂的加入量, 所谓交联度就是指交联共聚物中纯交联剂的重量百分数。以苯乙烯(ST)和交联剂二乙烯苯(DVB)反应为例, 交联度可以下式计算:

$$\text{交联度} = \frac{\text{DVB 加入量} \times \text{DVB 纯度}}{\text{ST 加入量} + \text{DVB 加入量}} \quad (2-1)$$



图 2-3 膜的网状交联结构

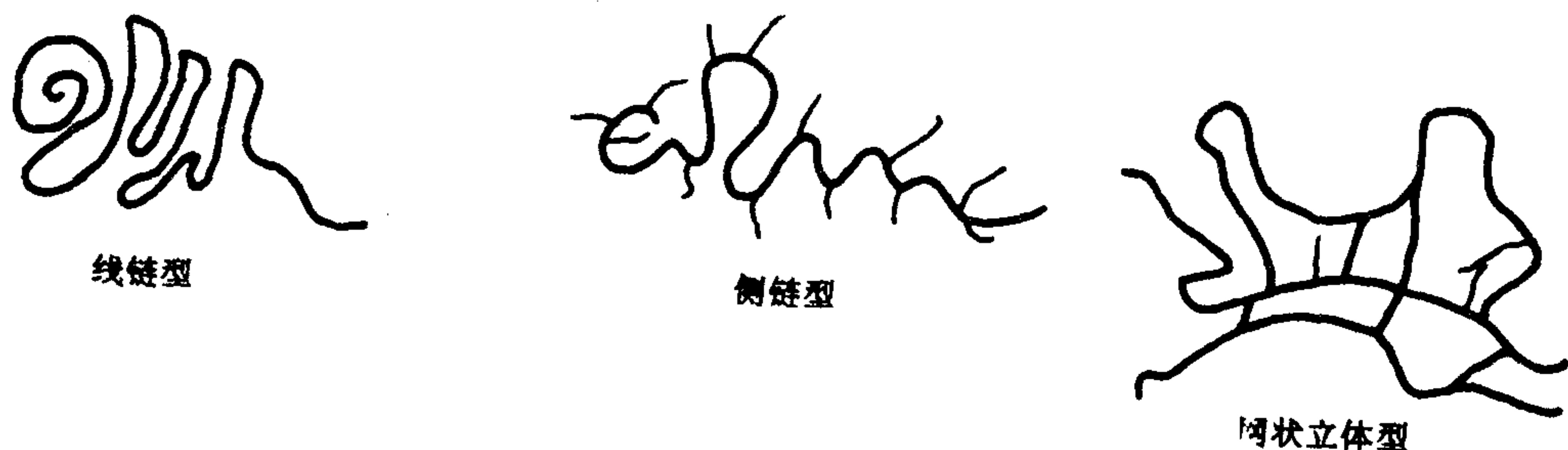


图 2-4 高分子聚合物的结构类型

3. 接枝结构

接枝结构一般只发生在有网膜或衬底膜两种膜类型中,如 CM-001 和 E-105 那样的膜,是以聚乙烯薄膜含浸“ST+DVB”单体,在引发剂的存在下,产生活性中心,进行链锁反应而生成的交联接枝共聚膜。接枝反应既可以如上例的化学法,也可利用辐射化学法完成。如使用同位素⁶⁰Co 或静电加速器为辐射源,给接枝底膜以一定剂量的辐照,再含浸单体使之实现接枝反应,便可得到和化学法一样结构的交联接枝共聚体。

膜的接枝程度通常以接枝率来表示。接枝率等于底膜经接枝反应后重量增加的百分数,可通过下式计算:

$$\text{接枝率} = \frac{\text{接枝膜重} - \text{底膜重}}{\text{底膜重}} \times 100\% \quad (2-2)$$

接枝率不同于含浸率,它系指真正由于接枝成分所引起的增重,非接枝成分不算在其内。接枝程度与膜性能也有极为密切关系:交换容量、含水率以及电化性能一般随接枝率的增加而提高,但膜的机械强度和尺寸稳定性却随之下降。当然,如接枝过程中有交联剂的加入,交联度对膜性能的影响与接枝率的影响恰恰相反。若当交联度很低时,情况基本如此。

4. 缠绕结构

缠绕结构是指离子交换膜主体高分子链与粘合剂、增强材料等成膜高分子链以不规则方式相互交织缠绕在一起而形成的结构。由于分子链的交织,因此在链间也同时形成许许多多大小不等的孔隙。事实上,这种缠绕结构与交联和接枝结构也是共生的。无论是交联还是接枝,必然伴随有缠绕结构存在。

第三节 离子交换膜的功能与作用机理

一、离子交换膜的基本功能

离子交换膜的基本功能表现在它对物质的选择透过性上,这种选择透过性有如下几种情况:

- (1)异种电荷符号离子间的选择透过性;
- (2)同种电荷符号离子间的选择透过性;
- (3)酸碱的选择透过性;
- (4)不同盐的选择透过性。

其中,异种电荷符号离子间的选择透过性是离子交换膜的最基本和最重要的性能。离子交换膜的选择透过性可以这样表述:不同性质的离子交换膜对不同符号的离子具有特殊选择透过能力。阳离子交换膜能有选择性地透过阳离子,几乎不透过阴离子;阴离子交换膜则有选择地透过阴离子,而几乎不透过阳离子。

二、离子交换膜选择透过的机理

经过各方面学者长期的研究,提出了如下关于膜透过现象的一个简单的模式:

$$\text{透过现象} = k \times \text{迁移量} \times \text{驱动力}$$

↓
构 造

k ——膜透过常数;

迁移量——膜构造的函数,且等于膜透过率 \times 物质浓度;

驱动力——外加动力,包括化学能、电能或机械能等。

可见,膜的透过现象,其外因在驱动力,内因在迁移。根据输入方式,通常分为主动迁移和被动迁移两种。离子交换膜对物质的选择透过,则属于被动迁移。这种迁移方式有两个显著的特点:既有“屏障作用”,又有“闸门作用”。也就是说,膜只能让某一些物质,而不是所有物质都能透过。离子交换膜的选择透过性机理由如下四种作用说明。

1. 孔隙作用

如上节所述,膜具有孔隙结构。孔隙作为离子通过膜的门户和通道,使被选择吸附的离子得以从膜的一侧到另一侧。这种作用称为孔隙作用。像作为固体吸附剂的分子筛那样,因其本身具有均一的微孔结构,故能将大小不同体积的分子加以分离。所以,膜的孔隙作用又称“分筛效应”。显然,孔隙作用的强弱主要取决于孔隙度的大小与均匀程度,只有当孔隙半径大于被膜选择的某离子的水合半径时,离子透过膜的现象才可能发生。

2. 静电作用

在膜的化学结构中,具有带电荷的固定离子交换基,因此,膜内构成强烈的电场:阳膜为

负电场;阴膜为正电场。根据静电效应的原理,膜将发生静电作用:同性相斥,异性相吸。作用的结果,阳膜只能选择吸附阳离子,阴膜只能选择吸附阴离子。它们都分别排斥与各自电场性质相同的同名离子。对于两性膜,因为它们同时存在正、负电场,对阴、阳离子选择透过能力就取决于正负电场之间强度的大小。

3. 扩散作用

离子交换膜的透过现象,可分为选择吸附、交换解吸、传递迁移三个阶段。它们构成了膜内离子行为的全过程。膜对溶解离子所具有的传递迁移能力,通常称之为扩散作用,或叫溶解扩散作用。当然,扩散作用必须借助于膜内活性离子交换基和孔穴才得以实现。交换基和孔穴不但存在于膜表面,而且分布在整個膜内。孔穴形成无数迂回曲折的通道,在通道口和内壁上分布有活性离子交换基,对进入膜相的溶解离子继续进行着鉴别选择。这种吸附—解吸—迁移的方式,就像接力赛那样,交替地一个传一个,直至把离子从膜的一端输送到另一端,这就是膜对溶解离子扩散作用的全过程。

4. 外力作用

上述三种作用可称之为膜本身的作用,它们是离子被选择透过的内因和依据。但是,内因往往需要通过外因才能发挥作用。这里的外因就是力,或叫作位势。所以,外力的作用对实现离子交换膜的选择透过性是必不可少的条件。对于电渗析过程来说,其外力作用就是外加直流电场,即电位势作用。正是在这种作用下,溶液中电离的电解质离子首先就产生了定向移动,然后依赖于膜的内因作用,以完成膜对反离子的选择透过。若存在于膜两侧的外力是化学位的浓度差或物理位的压力差时,离子交换膜将会发生扩散渗析或反渗透两种分离过程。其实,即使在电渗析过程中,直流电场虽是主要的外力作用,但它也并非唯一的。如果浓淡水压力不平衡,那么膜两侧就会存在压差作用,反离子将依靠这种外力的驱动,从高压侧的溶液中透过膜到低压侧溶液中;如果电渗析脱盐室和浓缩室浓差越来越大时,那么膜的两侧必然有浓度梯度存在,借助这种外力的作用,离子也将从高浓度侧向低浓度侧进行扩散渗析。

三、离子交换膜选择透过性的理论解释

长期以来,人们为了能探明膜透过现象,进行了大量深入的研究并提出了不少有关的理论,其中为众多学者所公认的著名理论有唐南(Donnan)平衡理论、能斯特-普朗克(Nernst-Planck)扩散学说和索尔纳(Sollner)双电层理论。此外,还有迈耶-斯韦尔史(Meyer-Scevers)学说以及多层电渗析模型理论。本节只简要讨论唐南理论和索尔纳理论的要点,并对膜选择透过性予以解释。

1. 唐南平衡理论

(1) 唐南平衡理论的概念

唐南提出的平衡理论^[1,2],早期用于解释离子交换树脂和电解质溶液之间离子相互平衡的关系。如果把树脂相与溶液相的交界面设想为一张半透膜,即“膜”的一侧为树脂,另一侧为溶液,由于离子交换膜与离子交换树脂具有相同的化学结构,这样可看作离子交换膜置于

电解质中的情况同离子交换树脂处于电解质溶液中的情况相同。所以,借用唐南平衡理论来解释膜与溶液之间离子平衡关系也是完全适宜的。

当膜放入电解质溶液中时,膜中活性离子交换基团便会解离,固定离子留在膜相,而解离离子进入液相,同时也有溶液中的电解质离子进入膜相,发生离子交换现象。

图 2-5 示出了阳膜-溶液体系离子平衡的情况。离子扩散迁移的结果,最后必然达到一个动态平衡的体系,即膜内外离子虽然继续不断地扩散,但它们各自迁移的速度相等,而且各种离子浓度保持不变。这个平衡就称为唐南平衡。所谓唐南平衡理论,就是研究膜-液体系达到平衡时,各种离子在膜内外浓度分配关系的理论。凡是有膜现象的发生,都必然存在唐南平衡,所以唐南提出的这一重要理论,对膜科学研究的发展起了很大的促进作用。

(2) 唐南平衡理论的数学表达式

为了推导唐南平衡的数学表达式,我们以钠型阳膜和氯化钠溶液体系加以讨论,而且膜内固定离子以 $R-SO_3^-$ 简单表示。当开始发生交换后,除 $R-SO_3^-$ 固定于膜相不能扩散进入液相外,膜

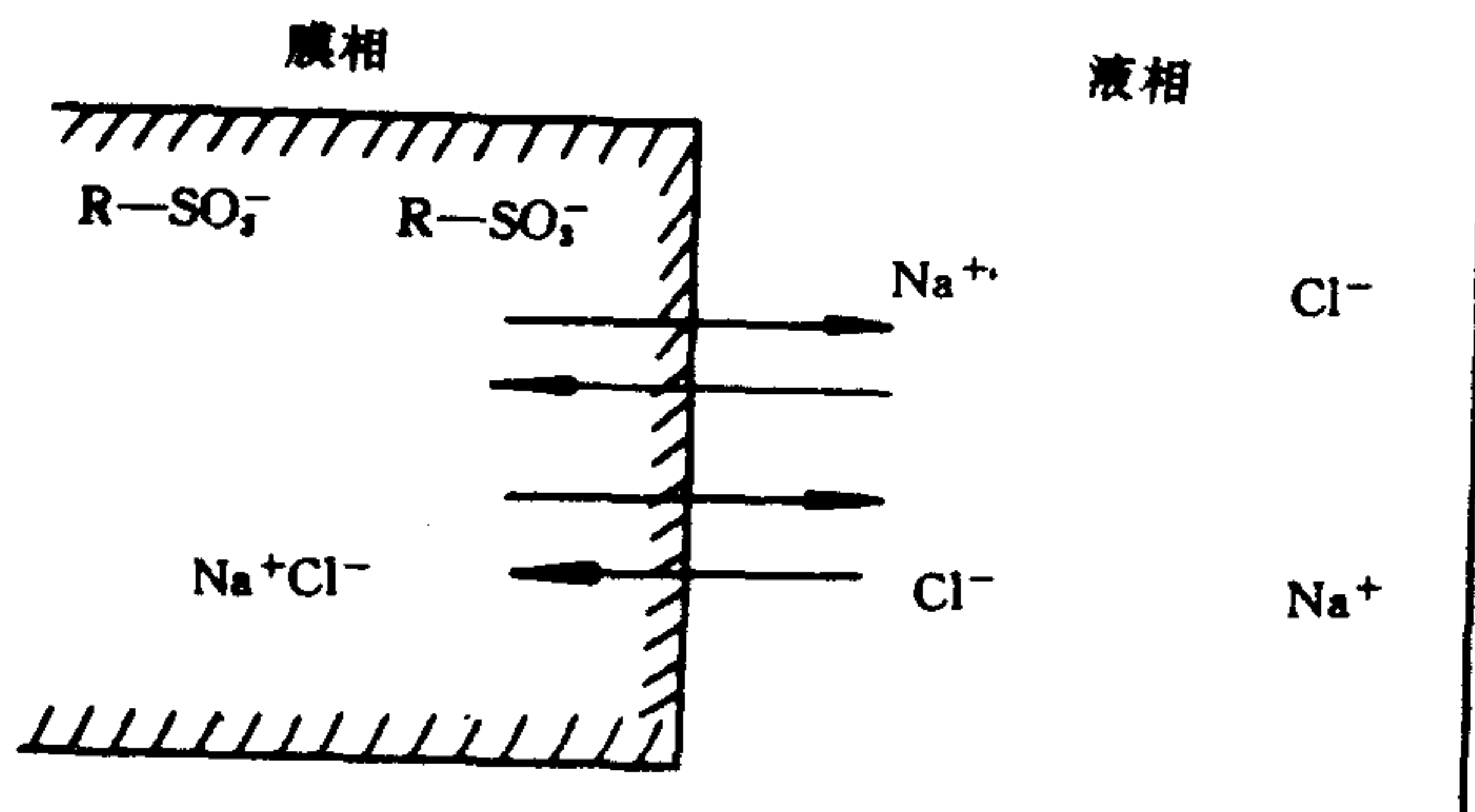


图 2-5 阳膜-溶液体系中的离子平衡

内 Na^+ 和液内的 Na^+ 和 Cl^- 都可以如图 2-5 所示自行扩散。由于扩散结果,最后体系便建立动态平衡,此时,膜相电解质的化学位 $\bar{\mu}_{NaCl}$ ① 与液相电解质化学位 μ_{NaCl} 相等,即达唐南平衡:

$$\bar{\mu}_{NaCl} = \mu_{NaCl} \quad (2-3)$$

设此时膜内离子的浓度分别为 \bar{c}_{R^-} , \bar{c}_{Na^+} , \bar{c}_{Cl^-} ; 溶液中离子的浓度分别为 c_{Na^+} 和 c_{Cl^-} 。根据质量作用定律,膜内外扩散离子浓度乘积相等,即:

$$\bar{c}_{Na^+} \cdot \bar{c}_{Cl^-} = c_{Na^+} \cdot c_{Cl^-} \quad (2-4)$$

因为膜内和液中各种离子浓度应满足电性中和的要求,故

$$\bar{c}_{Na^+} = \bar{c}_{Cl^-} + \bar{c}_{R^-} \quad (2-5)$$

$$c_{Na^+} = c_{Cl^-} \quad (2-6)$$

比较式(2-4)和式(2-6)可知:

① 顶标“-”表示膜相,下同。

$$\bar{C}_{\text{Na}^+} \cdot \bar{C}_{\text{Cl}^-} = C_{\text{Na}^+}^2 \quad (2-7)$$

或

$$\bar{C}_{\text{Na}^+} \cdot \bar{C}_{\text{Cl}^-} = C_{\text{Cl}^-}^2 \quad (2-8)$$

把式(2-5), (2-6)代入式(2-4), 可得:

$$C_{\text{Cl}^-}^2 = \bar{C}_{\text{Cl}^-}^2 + \bar{C}_{\text{Cl}^-} \cdot \bar{C}_{\text{R}^-} \quad (2-9)$$

$$C_{\text{Na}^+}^2 = \bar{C}_{\text{Na}^+}^2 - \bar{C}_{\text{Na}^+} \cdot \bar{C}_{\text{R}^-} \quad (2-10)$$

由此可知:

$$\bar{C}_{\text{Na}^+} > C_{\text{Na}^+} \quad (2-11)$$

$$\bar{C}_{\text{Cl}^-} < C_{\text{Cl}^-} \quad (2-12)$$

式(2-11)和式(2-12)就是唐南理论的数学描述, 它集中说明, 达到唐南平衡时, 膜内外电解质离子浓度的分配是不相等的。对阳膜而言, 结果如式(2-11), (2-12)所示, 对阴膜而言, 则是如下关系:

$$\bar{C}_{\text{Cl}^-} > C_{\text{Cl}^-} \quad (2-13)$$

$$\bar{C}_{\text{Na}^+} < C_{\text{Na}^+} \quad (2-14)$$

(3) 唐南理论对膜选择透过性的解释

为了解释膜的选择透过性, 这里首先引入离子迁移数的概念。离子在膜中的迁移数 \bar{t} 和离子在自由溶液中的迁移数 t 的概念相同。它是反映膜对某种离子选择透过数量多寡的一个物理量。某种离子在膜中的迁移数是指该种离子透过膜迁移电量占全部离子(反离子和同名离子)迁移总电量之比。迁移数可用该种离子浓度来表示(也有用它们所迁移的电量来表示等)。仍以上述体系为例, 即有:

$$t_{\text{Na}^+} = \bar{C}_{\text{Na}^+} / (\bar{C}_{\text{Na}^+} + \bar{C}_{\text{Cl}^-}) \quad (2-15)$$

$$t_{\text{Cl}^-} = \bar{C}_{\text{Cl}^-} / (\bar{C}_{\text{Cl}^-} + \bar{C}_{\text{Na}^+}) \quad (2-16)$$

从式(2-15)和(2-16)可得, 两种离子迁移数之比等于它们在膜内浓度之比:

$$t_{\text{Na}^+} / t_{\text{Cl}^-} = \bar{C}_{\text{Na}^+} / \bar{C}_{\text{Cl}^-} \quad (2-17)$$

通过唐南平衡理论的数学推导, 可得出作为唐南理论要点的如下结论:

(1) 当膜置于电解质溶液中, 膜相中可解离离子进入液相, 液相里的电介质离子也同时进入膜相, 这些离子不断进行扩散迁移的运动, 而且有趋于体系平衡的倾向, 平衡时, 膜相和液相中离子浓度保持不变。

(2) 平衡状态下, 膜相中反离子浓度大于液相中反离子的浓度, 而同名离子浓度小于膜外同名离子的浓度, 这就充分说明, 阳膜对阳离子具有选择透过性, 而阴膜对阴离子具有选择透过性。

(3) 当膜内固定基团浓度足够大时, 在平衡状态下, 膜具有很好的选择透过性, 几乎达到100%的最高值。但是, 任何时候膜的选择透过性都不能等于100%, 因为总有同名离子渗透

于膜内。总之,膜的选择透过性随膜内固定基团浓度的增加而提高。

(4)当膜外溶液浓度很低时,在平衡状态下,膜对离子的选择透过也趋近于 100%,但不等于 100%。总之,膜的选择透过性随膜外溶液浓度的下降而提高。

(5)当膜内固定基团浓度很低的情况时,在平衡状态下,膜既可选择透过阳离子,又能选择透过阴离子,而且两者几率几乎相等,如同一张中性膜不具有选择透过性能。

(6)当膜外溶液浓度很高时,在平衡状态下,膜的选择透过性很差。总之,膜的选择透过性随外液浓度的增高而降低。

2. 索尔纳双电层理论^[3]

双电层理论通常在电化学中用于解释电极(金属)置于溶液中所发生现象的一种理论。因为金属薄片插入水中时,由于极性溶剂水的作用,金属键变弱,部分金属离子进入附近的水层中,从而破坏了金属与溶液之间的电中性,使金属带负电,溶液带正电。由于静电引力,在极片附近,就形成双电层,从而产生电位差。如果有直流电通过时,电极和溶液之间便会发生电子得失的氧化还原反应。

从金属薄片的双电层现象得到启发,索尔纳通过长期对膜现象的研究,发现离子交换膜被置于水溶液中时也存在类似的双电层现象,于是引入对膜现象的解释上来,并认为膜的选择透过性与此有关。因为膜双电层模型首先由索尔纳于 1949 年提出,而且以此为根据对膜现象作出了理论解释,所以称之为索尔纳双电层理论。

如图 2-6 所示,将氢型磺酸性阳膜浸入 NaCl 溶液中,由于溶剂水分子的作用,活性离子交换基即发生解离,固定离子 SO_3^- 留于膜内,带负电,可解离离子 H^+ 进入溶液,带正电。这样一来,在膜-液接界处明显地形成了双电层。由于静电作用,具有强烈负电场的膜便会选择透过阳离子,溶液中的阴离子受排斥而不能被阳膜选择吸附并透过。这就产生了离子交换膜对不同电荷离子的选择透过性。若离子交换膜中活性基团的浓度越高,或溶液中离子浓度越低,则膜的固定活性基团所产生的静电作用的范围越大,离子交换膜的选择透过性也就越高。这就是索尔纳理论的内容及其对膜选择透过性的解释

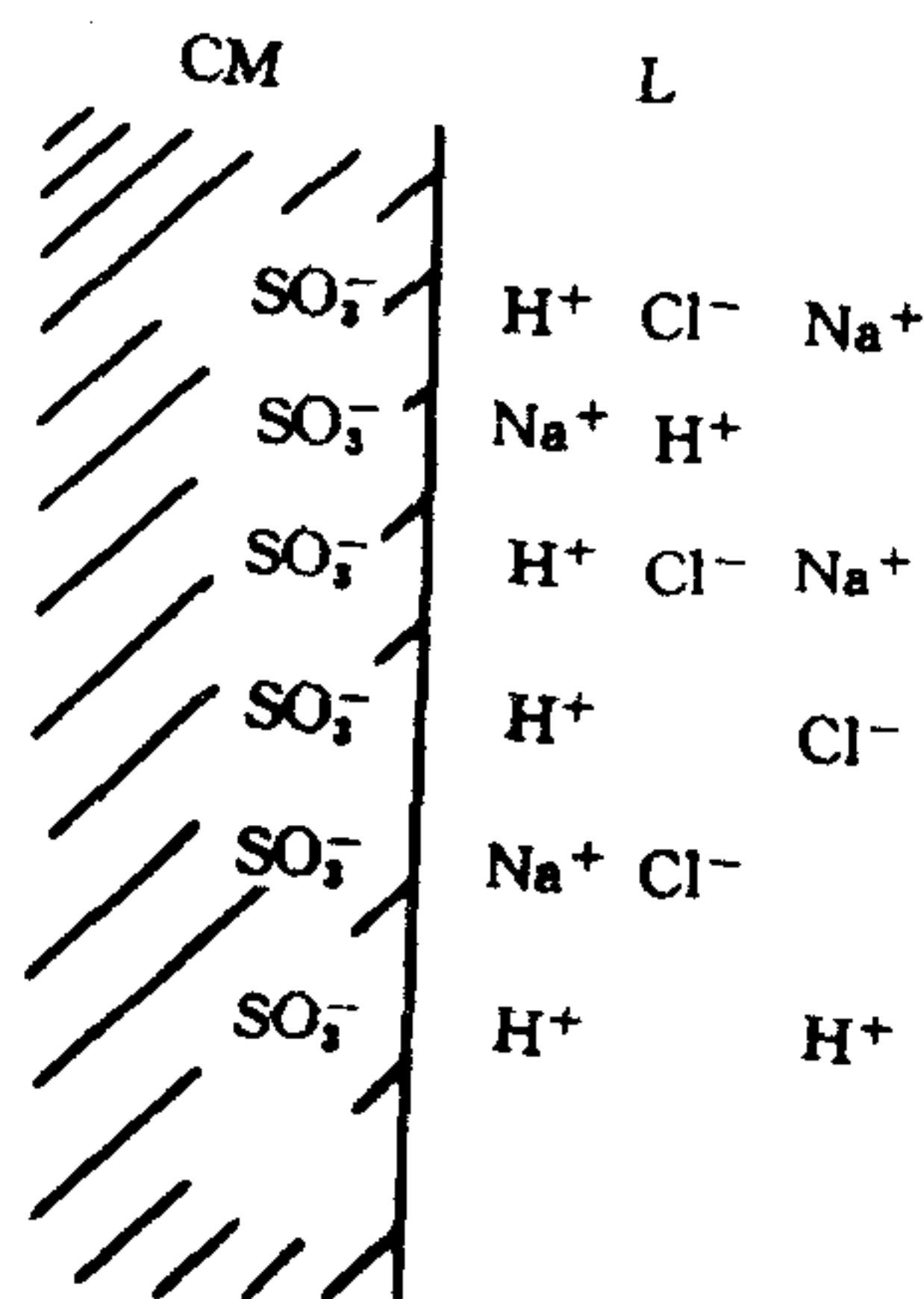


图 2-6 阳膜双电层的形成

第四节 离子交换膜的分类

离子交换膜的种类繁多,可按基材、构造、机能和用途进行分类:

一、按膜体基材分类

根据成膜的体材,可分为无机系离子交换膜和有机高分子系离子交换膜。

1. 无机系离子交换膜

制备离子交换膜母体的主要材料是无机化合物,这一类膜称为无机系离子交换膜。这类膜的电化学性能虽比有机高分子膜差,但是,它在高温下能保持稳定,而且耐有机溶剂,耐化学药品,抗辐射、抗污染、抗降解,干湿态下尺寸保持稳定,所以它们在膜过程中有很大的使用价值。目前已在分离核分裂反应生成物、制作燃料电池隔膜和处理放射性废液的方面得到应用。膜用无机物通常是周期表第Ⅴ或Ⅵ族元素衍生的酸(如磷酸、砷酸、钨酸或钼酸)与第Ⅳ族的钛、锆、铪,或其他如铁、锡、钽、铬、铝、铌、钽等元素的不溶性氧化物的反应产物。现在使用最多的原料是磷酸锆,此外是氢氧化钽等金属氢氧化物。这些膜的制备一般是通过高温烧结,或以聚四氟乙烯的粘合剂混炼拉片,或使无机材料与其他有机粘合剂溶液混合,然后浇铸和固化形成。

2. 有机高分子系离子交换膜

这一系列的膜是指其母体由有机高分子化合物所组成的离子交换膜。目前最大量使用的是苯乙烯。近年来,随合成材料工业的发展和应用要求,膜材品种不断增加,聚砜、聚苯醚、氯化聚醚、聚乙烯亚胺及工程塑料、三氟苯乙烯、磺酰氟等含氟塑料和丁苯、氯乙醇橡胶等都广泛用于制膜中,有机膜由于比无机膜具有更全面的性能,而且制作方便,适用性广,所以为目前生产应用的离子交换膜绝大部分都为有机高分子系离子交换膜。

二、按膜体宏观结构分类

这里,可分为异相离子交换膜、均相离子交换膜(普通均相膜和完全均相膜)以及半均相离子交换膜三种。

1. 异相离子交换膜

异相膜也叫不均质膜,它是直接使用粉状离子交换树脂,通过与粘合剂混炼、拉片并加网热压制成。由此可知,作为异相膜的第一个特征,是必须使用粘合剂。目前所用粘合剂多是烯烃及其衍生物类。还有橡胶类,这些均属绝缘体,它们既无导电性,又无离子交换和选择透过功能。不但如此,部分离子交换树脂还不可避免地会被粘合剂所包封住,妨碍其性能的发挥。第二个特征是具有分相结构。这是因为离子交换树脂被分散在粘合剂中。也就是说,含离子活性交换基团的部分与形成膜状结构的部分具有不同化学组成,而且两者并非化学结合,而只是物理结合。从以上两个特征来看,离子交换基团在膜内的分布必然是既不均匀,也

不连续,这是异相膜的第三个特征,也是区别于均相膜最显著的结构特征,正因为异相膜在宏观结构上具有这三大特征,所以带来了它在性能上的一个先天不足:电化学性能比均相膜差。此外,由于粘合剂与离子交换树脂是性能完全不同的两种物质,而且只是机械结合在一起,常常会由于溶胀收缩使两者脱离。这样一来。不但两者接界处形成较大的间隙,导致离子选择透过性下降和盐的漏泄现象,而且还会造成树脂的脱落。当然,异相膜具有较好的化学特性和机械性能,富有弹性,组装方便,仍有很大的使用价值。而且,选用不同种类的离子交换树脂,便可方便地制出相应性能和规格的离子交换膜。早期使用的离子交换膜多为异相膜。随着性能优良的均相膜相继问世,异相膜的研究和生产曾大量减少,但近年对异相膜的研制又趋活跃。改善异相膜电化性能方面的研究工作,正在国内外深入开展,并取得进展。例如,采用高结晶性和高对称性的聚丙烯那样的材料作粘合剂,成膜后再经热处理,这样所制得的异相膜性能可匹敌于均相膜,所以不能片面认为,离子交换膜仅为均相膜这一种。

2. 均相离子交换膜

与异相膜不同,均相膜的基本特征是:(1) 不使用粘合剂;(2) 离子交换树脂与成膜相合二为一,膜的化学组成与离子交换树脂几乎完全相同,只有一种相态,不存在相界面;(3) 在结构上,离子交换活性基团的分布既均匀又连续。它实质上是片状的离子交换体。例如将单体浇注聚合,以切削法成膜,再导入离子活性基或将含有活性交换基团的线性聚合物溶解,以流延法挥发溶剂成膜。这样所制得的膜,具有完全单一的离子交换树脂相,既无衬底膜,也无增强网材等非离子交换物质,是名符其实的均相膜。但是,我国目前已习惯于把以含浸接枝法、涂浆法和浸胶法等工艺制成的膜也归属在均相膜范畴。由于它们含衬底膜或增强网布等非离子交换成分,而且树脂部分与成膜部分并不是全部都以化学键相结合,严格说来,它们只能属半均相膜。但是与异相膜相比,离子交换树脂的分布具有一定的连续性和均匀性,所以仍以均相膜相称。不过,为了与上述切削法和流延法所制得的均相膜相区别,我们可称前者为真正的均相膜,后者为普通的均相膜。事实上,真正的均相膜是少数,广为使用的普通均相膜占相当多数。均相膜与异相膜相比具有突出的优点,如制造方便,工艺简单,电化学性能良好,适用性广。但是,一般的均相膜厚度较小,弹性较差,在电渗析器中最好与弹性隔板相配,以防可能出现的漏液现象。

3. 半均相膜

这类膜从宏观上看,其结构比较均一,成膜材料和聚电解质的结合较异相膜牢固。它们虽然使用粘合剂,但这种成膜材料与离子交换树脂部分具有一定的化学联系。然而,正因为有非离子交换物质的存在,而且与树脂并非全部化学结合,所以仍有相界面的客观存在,离子交换活性基团分布的连续性和均匀性,以及膜的电化学性能不能不受一定影响。总之,这类膜从结构的均匀性到性能往往介于均相膜与异相膜之间,因此称之为半均相膜。其制备方法,当然也不同于均相膜和异相膜。例如,国产的聚乙烯和聚氯乙烯的半均相膜,首先是使粘合剂含浸单体,并导入离子交换活性基团,然后混炼、拉片,并加网热压制得。这样一来,既可省去异相膜制粉时的磨粉工序,而且有利于提高成膜材料与聚电介质之间化学结合程度以及交换基团分布的连续性和均匀性。

关于异相膜、均相膜和半均相膜的区分,长期以来异议不少,也无严格统一的标准,大都出于各自的习惯和理解。事实上,基团分布的所谓连续性和均匀性都是相对的。目前,无论

国内或国外,只有对异相膜所属的看法是一致的,而对均相与半均相膜的看法和区分则是众说不一。国外一种较流行的看法是,从宏观结构上可分均相膜和非均相膜两类,而在均相膜中又可分为半均相膜和完全均相膜两种,而且明确规定,含增强材料或衬底膜的均相膜属半均相膜,不含增强材料或衬底膜的均相膜称完全均相膜。

三、按膜机能分类

按膜机能,也就是按膜的选择透过性分类,可有阳离子交换膜、阴离子交换膜、特种机能离子交换膜三类。

1. 阳离子交换膜

阳离子交换膜又称阳离子选择透过性膜,膜中存在带酸性的离子交换基团,固定离子带负电荷,构成强烈的负电场,只选择透过阳离子,而几乎不通过阴离子。按活性基团的酸性强弱,即基团解离度的大小,又可分为:

强酸性阳膜:如磺酸型膜($R-SO_3H$)

中等酸性阳膜:如磷酸型膜($R-PO_3H_2$)

麟酸型膜($R-O-PO_3H_2$)

弱酸性阳膜:如羧酸型膜($R-COOH$)

苯酚型膜($R-C_6H_4OH$)

磺酸型阳膜因具有强酸性的活性基团,是强的聚电解质,解离度大,适用范围广,在通用水处理中应用最多。弱酸性阳膜属弱电解质,解离度小,而且易受 pH 影响,在碱性介质中使用可有较好效果。

2. 阴离子交换膜

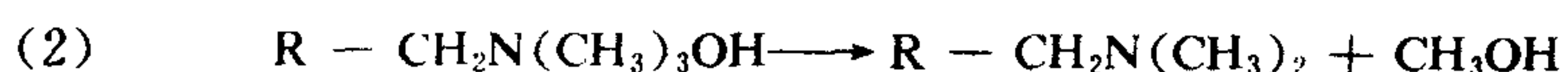
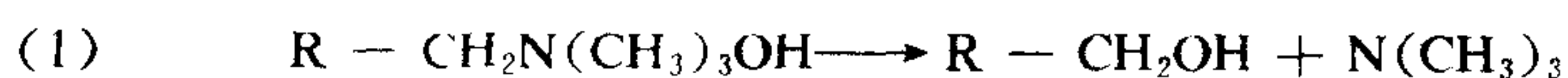
阴离子交换膜又称阴离子选择透过性膜。膜中存在带碱性的离子交换基团,固定离子带正电荷,构成强烈的正电场,只选择透过阴离子,几乎不透过阳离子。按碱性基团的强弱,即其解离度的大小,也可分为

强碱性阴膜:如季铵型膜[$R-CH_2N(CH_3)_3OH$]

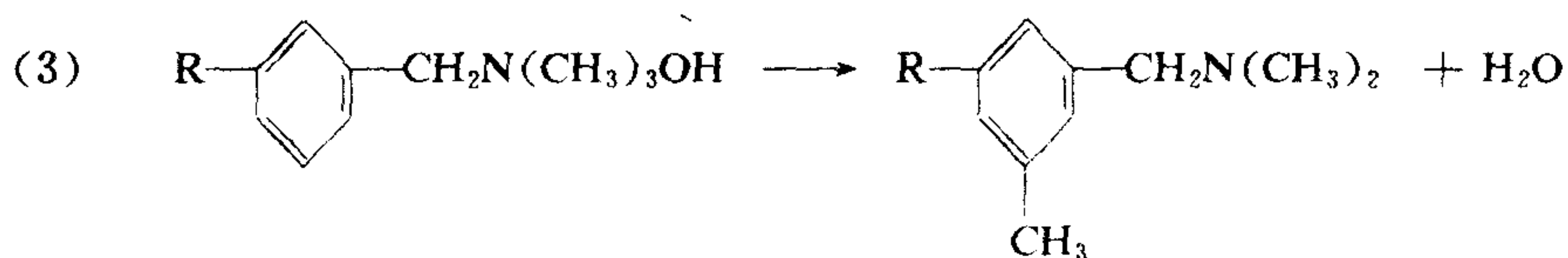
中等碱性阴膜:如叔胺型膜[$R-CH_2NH(CH_3)_2OH$]

弱碱性阴膜:如仲胺型和伯胺型膜[$R-CH_2NH_2CH_3OH, R-CH_2NH_3OH$]

因强碱性膜是强的聚电解质,解离速度快,解离常数值高,所以使用范围广。弱碱性膜属弱电解质,解离度较小,使用范围受 pH 限制,在酸性介质中使用较好。近年来,开发出混胺型阴膜,即在其结构中有季铵型强碱和叔胺型弱碱同时存在,可调节两者比例以适应广泛的应用。季铵膜的交换速率快,但耐热碱和抗污染性能不及弱碱性膜,容易发生降解反应。这种反应不仅在使用过程中(尤其在温度较高的介质和碱性介质中),就是在存放过程中也会随时发生,关于它的降解机理已基本探明,但热力学降解模式,即降解方式和产物尚有争议。早在 1953 年已提出过两种霍夫曼降解方式的可能:



后来,于1970年又有人提出另一个霍夫曼重排的可能性,即为:



总之,不管降解方式如何,降解现象则是毋庸置疑的。尤其是一OH型的季铵膜基本如此,盐型季铵膜比较稳定些,所以,真正的单一季铵型阴膜是不存在的。事实上,由于季铵试剂纯度方面的原因,制品本身也只能是一种混合胺型,只不过强碱和弱碱之间的比例不同而已。

3. 特种机能的离子交换膜

特种机能的离子交换膜系指对某特定离子(或物质)具有特殊选择透过或排斥性能的离子交换膜。包括有两性膜、复合膜、蛇笼膜、表面涂层膜、镶嵌膜、螯合膜、中性膜、多孔膜、大孔膜、氧化还原膜、人工生物膜等。

(1) 两性离子交换膜

在同一膜内,既有阳离子交换基存在,又有阴离子交换基存在,这种膜称为两性膜,而且这里所指的两性膜,其阴、阳离子交换基是以无规则的混杂方式分布在整个膜内外。生物体内的脘膜之类就属两性膜。两性膜目前的工业应用还很少,仅供实验室里对生物膜进行模拟之用,在电渗析中,它如同赛璐酚等中性膜一样,有去极化作用,所以有时用它来代替阴离子交换膜。试验表明,根限电流密度可成倍地提高,但电流效率和脱盐率较低。

(2) 双极离子交换膜

这是一种特殊的两性膜。阴、阳离子交换基团分布于膜的两个侧面,形成一面阳膜,而另一面为阴膜,即一面可选择透过阳离子,但另一面可选择透过阴离子。实际上,这种膜可分别由阳膜和阴膜经复合或粘合而制成,所以这种复合膜称作双极膜。双极膜主要是用于水解反应中,利用复分解反应以制取相应的酸和碱,它还具有同电荷离子的分离作用。

(3) 蛇笼膜^[4]

这是一类特别有趣的具有两性离子交换基的交聚膜,在已经交联的阴离子交换剂上吸附如丙烯酸一类的阳离子交换体,并使其聚合。这样一来,就等于把一个线型聚电解质机械地和化学地放入一个母体里,如同放入强聚电解质的“笼”内一样。虽然聚丙烯酸易溶于水,但放入笼内之后,它就难于自由地再扩散到水溶液中去。蛇笼膜具有选择透过氢离子,以及同电荷离子间的选择透过性,但目前尚未有工业化应用。

(4) 镶嵌膜^[4,5]

镶嵌膜也属两性膜,但阴、阳两种离子交换基团是规整有序而且是相间排列的,其间有狭长的通道,可允许浓溶液中阴、阳离子成对地被选择透过。镶嵌膜主要应用于压渗析方面,以进行海水淡化和咸水除盐,以及某些化工分离。

(5) 表面涂层膜

在阴膜或阳膜的表面上,通过某种化学或物理方法导入少量阳离子或阴离子活性基团,得到一种新的具有两性功能的膜,称做表面涂层膜。因为有两种性质不同的交换基团的存在,当然亦属于两性膜。但是,它和两性的双极膜不同。导入于膜表面的异性基团,其浓度较

低,厚度极薄,主要是利用它们的存在以排斥高价离子进入膜内。表面涂层膜具有对一价离子的选择透过性,可用于电渗析浓缩海水以制取高品位的食盐,也可用于同符号中不同价离子的分离。如果是表面涂层的阴膜,它还具有抗有机污染的能力。

(6) 螯合膜

膜内含有两个或两个以上功能基团,能对特定金属离子具有选择透过或吸附能力的离子交换膜,称为螯合性离子交换膜。也可以简单地说,螯合膜是指膜内含有螯合基团的膜。这种膜因为可络合金属离子,所以多用于金属元素的分离、提纯和分析,也可以用于水的软化,纺织品染色,以及高级有机颜料(如钛菁等)的生产中。螯合膜通常是以粉状螯合树脂与聚烯烃树脂直接混合混炼、拉片、压制而成。

(7) 中性膜

这里指的中性膜包括如赛璐酚那样不含活性交换基团的膜,同时还包括含等当量阳离子交换基团和阴离子交换基团的典型两性膜,因为它们具有去极化作用,可代替普通阴离子交换膜在电渗析中使用,可以防止或减轻有机污染。但是,与上述两性膜使用的情况相类似,电渗析过程中的电流效率和脱盐率将会下降。赛璐酚膜不耐酸的腐蚀,不利于淡化器的定期酸洗,所以近年来更多地开发和使用其他亲水性强的中性高分子薄膜。

(8) 多孔膜和大孔膜

多孔膜和大孔膜,不同于凝胶膜和微孔膜,它是以物理性孔为特征,因此比化学性孔具有更大得多的孔径。多孔膜的孔径通常为几百Å以上,大孔膜甚至可达千Å级,一般在600—2000Å。关于它们的成孔方法,如以上所曾述,可加入可溶性盐类、金属粉末或有机溶剂,再进行适当处理即可形成。对于大孔膜的制备,还可以使用如辛酸和丁醇等不良性溶剂法。使用大孔树脂与粘合剂混炼成型,也是一种制造方法,同中性膜一样,因为它们具有一定去极化和抗污染的能力,故可用作电渗析的极膜和代替普通阴膜,并常作电解隔膜。

(9) 氧化还原膜

这种膜的特点是选择透过性随使用介质而改变。譬如聚苯胺阴膜,在弱酸中呈现对阴离子的选择透过性,在强酸中这种性能下降;在还原状态时,失去阴离子选择透过性,在氧化时性能又可复原。关于这类膜的报道,目前还很少,只是处于实验室的研究阶段。

(10) 人工生物膜

人工生物膜与上述各型膜有显著的不同,可逆浓度梯度迁移,具有主动输送的特点。如脂质膜、线粒体膜、酶固定化膜等,现在正处于实验室研究中。人工生物膜的功能显赫,离子分离速度和效率极高,是一种高级的离子交换膜。

四、按用途分类

按用途分类可有脱盐用离子交换膜,浓缩用离子交换膜,城市污水、工业废水处理用膜,电解、电池隔膜。也可分为电渗析膜、压渗析膜、反渗透膜、扩散渗析膜,以及其他用途的特种膜。当然,按用途分类还可以最简单地分为通用型水处理用膜和特种性能用膜两类。

1. 通用型水处理用膜

通用型水处理用膜实际上就是脱盐用膜,主要用于海水淡化和苦咸水除盐、工农业用水处理和纯水制备等方面。对膜具有通常性的一般要求,并无特殊性苛刻的要求。因为主要用

于水处理方面,所以称为通用型水处理用膜。

2. 特种性能用膜

特种性能用膜包括浓缩用膜、废水处理用膜、化工过程用膜、电解隔膜、扩散渗析膜、压渗析膜、荷电型反渗透膜等等。不同的使用目的和处理对象,对膜的要求不一样,所以称特种性能用膜。例如浓缩制盐的用膜,特别地要求膜对一价离子具特殊选择透过性,在高浓度下,离子选择透过性也应保持较高水平,水的渗透和电渗量小。废水处理用膜要求耐介质的化学腐蚀性。电解隔膜除化学稳定性好以外,还必须抗氧化,而氧化电池隔膜除耐化学腐蚀和抗氧化外,又必须有对离子很高的选择透过性,而且能保持长期稳定。总之,特种性能用膜比通用型水处理膜,除应满足实用基本要求外,在耐酸碱、耐污染、耐细菌、耐压实、抗氧化、抗辐照、抗氯以及选择透过性等方面,有更高的要求。

第五节 离子交换膜的制备方法和工艺

一、离子交换膜的基本制造方法

离子交换膜与离子交换树脂有相同的基本化学结构,而且都是不溶性的高分子电解质。但是,在制备方法上,因为离子交换膜的制备既有树脂的合成过程,同时还有成形膜状的加工过程,所以离子交换膜的制备较离子交换树脂复杂得多。离子交换树脂虽然品种很多,但制造工艺大体相同,而离子交换膜的制备方法却相差很大。异相膜,半均相膜和均相膜都有各自不同的制造方法。大部分离子交换膜的制备通常包括有这样3个过程:^[1,2]

- (1)成膜;
- (2)引进交联结构;
- (3)导入活性离子交换基团。

至于制膜的途径,也无非是下述3种之一:

- (1)先成膜后导入活性基团;
- (2)先导入活性基团后成膜;
- (3)成膜与导入活性交换基团同时进行。

二、离子交换膜的基本制造工艺

1. 热压法

如国内目前生产的异相膜和半均相膜,就是使树脂与粘结剂混炼、拉片,最后在热压机上于一定压力下加网热压制成。这里所用的方法即为热压法。热压法的基本设备是压机,热压方式有平板法,也有双辊筒法。

2. 涂浆法

通过刮膜机将事先配制好含制膜成分的糊状物均匀地涂刮在增强材料正反两面上,并垫隔以覆盖材料,然后在密闭状态下加热聚合成膜,此法即为涂浆法。DS-01,DS-02,以及乙

丙橡胶均相膜都是用此法制作的。

3. 浸渍法

浸渍法又叫浸胶法。首先把线链型成膜基材以及添加成分溶于适当的溶剂中成为均匀的胶状液；然后，把增强网材浸入浸胶机中，让胶液同时均匀地附着在网材上；最后，在机塔内干燥挥发溶剂，凝胶或固化成膜。它与涂浆法最大的不同之点是：浸渍法必须有溶剂挥发的过程，但涂浆法是限制溶剂挥发，以确保定量单体聚合，国内 CH-233、S203、M856、EPA 等膜均用此法制备。

4. 流延法

如 P102 膜的制备，将磺化聚苯醚树脂溶于二甲基甲酰胺或二甲基乙酰胺等有机溶液中，呈具有粘性的溶液；然后，用人工方法，或通过设有可调速度和厚度装置的流延槽，流延在水平的光洁玻璃板或水银面，或金属带上；最后，逐步升温加热，使溶剂缓慢、均匀地挥发而成膜。此法工艺简单，无须浸胶和刮浆那样的大型特定装置。主要技术关键在控制膜厚度的均匀性和溶剂挥发速度。防止过急和剧烈挥发而招致起泡和出现气孔。溶液的粘度和稠度也需要掌握适中。

5. 含浸法

将聚烯烃或其衍生物的薄膜作为底膜含浸入如苯乙烯和二乙烯苯等单体中，并在引发剂存在和加热条件下，产生活化中心，进行链间的连锁反应，生成交联接枝共聚体的基膜。再通过处理后导入离子交换基团于基膜中，以制成离子交换膜，这种方法就是含浸法，如 CM001、E105、F101 的制备正是采用此法。

6. 辐照接枝法

以同位素⁶⁰Co 的 γ 射线或静电加速器为辐射源，控制剂量辐照在含浸吸入单体的烯烃类高分子薄膜上，并发生连锁反应，生成接枝共聚合的基膜，再经后处理导入离子交换基团制得离子交换膜的方法，这就是辐照接枝法。它和上述含浸法制膜的工艺流程相似，但含浸法是化学法接枝，而后者称为辐射接枝或物理法接枝。显然，辐射法比化学反应更简单，而且还具有如下优点：容易在固相反应；反应可在低温下进行；反应速度和产品质量容易控制；生成物不含催化剂，因而纯度高，膜制品的电化学性能好，如 NT-1，和 D-1 型均相膜就是辐照接枝膜。

7. 交聚法

如将聚苯乙烯或聚乙烯咪唑等线链型高分子电解质和无活性的线状高分子体，溶解在共溶剂中，流延在平板上，挥发溶剂后，制得膜状物，经交联和后处理制成离子交换膜，即为交聚法。它与上述流延法工艺相同，只是交聚法是在溶剂中多加除主体高分子聚电解质之外的另一种高分子物质，使形成两高分子主链相互交织一起的交聚物。

8. 切削法

把成膜材料经加热聚合成块状或棒状物，然后，通过机械切削成连续性的膜片。再根据

需要导入交换基团制成离子交换膜。切削法制成的膜不含增强材料,是真正的均相膜,导电性能极好。据日本旭化成声称,他们公司生产的切削膜可有十年的使用寿命。

9. 浇注法

在两片平行板模型之间注入单体和交联剂,经聚合成平板膜,根据需要可加入增加网布。

10. 直接处理法

将聚乙烯、聚氯乙烯、聚偏氟乙烯等高分子薄膜,直接与含有交换基的试剂反应制成离子交换膜。如用聚氯乙烯薄膜放入氯磺酸中反应,然后水解便得阳离子交换膜。

11. 喷涂法

将成膜材料放入适当的溶剂中制成溶液或均匀的悬浮液,然后用毛刷或喷枪喷涂在增强材料上,经加热塑化成膜。根据需要导入离子交换基团。

12. 离子移变凝胶法

使用一种含聚阴离子或聚阳离子的溶液以适当方式与另一种电解质接触,并加入某种交联剂,由于聚离子与反离子之间的库伦效应,反离子逐渐扩散到胶液(离子交换现象)中,并形成极化凝胶膜。这种膜由于具有较大的化学性孔和物理性孔,具有抗有机污染能力,可用作电渗析的阴膜,并能提高极限电流密度。

除上述方法外,还有诸如夹套法、本体聚合法、吸附法、动态形成法等。目前使用最多的最普遍的是涂浆法、含浸法、浸胶法和流延法。随着辐射化学的发展,辐照法成膜也开始走向工业应用,为离子交换膜的制备和生产提供了重要的手段。

三、离子交换膜的制造方法实例

1. 异相离子交换膜的制备方法

异相离子交换膜,是采用粉状(约为 250 目)的离子交换树脂和惰性粘合剂按一定比例混合,在双滚筒滚压机或密炼机上混炼,再按一定厚度要求拉出膜片(约为 0.5mm)。为了增加膜的机械强度,最后通过热压机,在膜片上下两面加网布复合即成。所用树脂若为阳离子交换树脂,即成阳膜;若为阴离子交换树脂,即成阴膜;若为阳、阴混合离子交换树脂,则成两性膜。惰性粘合剂是采用具有热塑性的高分子聚合物,通常可有线链型聚烯烃或其衍生物。如聚乙烯、聚氯乙烯、聚丙烯、聚乙烯醇、聚四氟乙烯、聚四氯乙烯、氯乙烯-丙烯腈等。天然或合成的橡胶也可作粘合剂。网布起增加膜机械强度作用,所以又叫作增强材料。网布可使用锦纶、丙纶、涤纶、氯纶或玻璃纤维网等纤维织物。

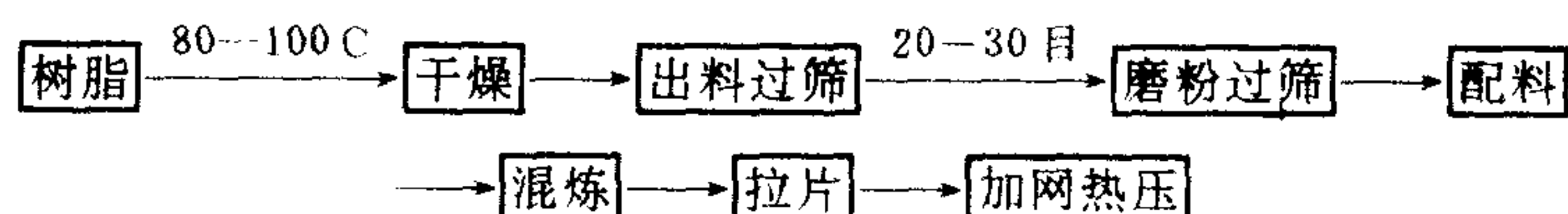
由于所用原料不同,生产配方和工艺条件也各不相同,现以上海化工厂生产的苯乙烯异相膜为例说明。

(1) 配方

原料名称	阳膜配料(%)	阴膜配料(%)
聚乙烯	2.1	23
阳离子交换树脂粉	73.7	0
阴离子交换树脂粉	0	70
聚异丁烯	4.2	5.8
硬脂酸钙	1.1	1.2
酞菁蓝		0.1

除上述配方成分外,还可以根据应用对象的不同要求,适当添加防老剂、抗氧化剂等成分。所以,上述配方也并非固定不变的。在配方中,聚乙烯起粘合剂作用;树脂粉为膜的基体;聚异丁烯为增柔橡胶,并赋予膜以弹性;硬脂酸钙作脱模剂和稳定剂,酞菁蓝是染料,使阴膜带上天蓝色,以区别于阳膜的本色。

(2) 工艺流程和成膜条件



首先,按配方要求称料,然后将聚乙烯放入双辊混炼机中在 110—120℃ 下混炼,一待塑化完全,即加入聚异丁烯进行机械接枝。混合均匀,便加入硬脂酸钙,最后加进树脂粉,反复混炼均匀,接着,可在延压机上拉成需要厚度的膜片。未了,将两张尼龙网布分别覆盖在膜片的上下,送入热压机中,于 10.0—15.0MPa 压力下热压约 45min,这就是异相膜 3361/3362 工业制造的全过程。

2. 半均相离子交换膜的制备方法

半均相膜的制备首先用粘合剂吸浸单体进行聚合,然后导入活性交换基团制成含粘合剂的热塑性离子交换树脂,最后如同上述异相膜那样的工艺加工成膜。由此看来,半均相膜的制备是把离子交换树脂与膜的制备合二为一,这样成膜的性能能够自由地控制,不像异相膜那样,受市售树脂性能的限制,由于粘合剂的离子交换树脂化,一方面粘合剂与树脂部分成为化学结合,可以克服如异相膜那样因树脂与粘结剂仅为机械结合,造成使用过程中树脂易于脱落的现象。另一方面,可以省去磨粉工序,简化制膜工艺,而且避免粉尘作业对环境污染和树脂的散失。此外,可以方便地制取带有各种活性基团的膜。除单一品种外,还能够简易地制备两性膜、螯合膜以及阴、阳复合膜等。

现以聚氯乙烯半均相膜为例,其制膜工艺流程可如图 2-7 简单表示。

3. 均相离子交换膜的制备

均相膜的制备实际上就是直接使离子交换树脂薄膜化,也就是离子交换树脂的合成与成膜工艺一体化的过程。这一过程通常可采取以下方式实现。

(1) 缩合聚合作用

缩聚方式一般分有两个阶段:先使反应停止在获得线型缩聚物阶段(凝胶化阶段),将缩聚物迅速成膜,然后固化,完成缩合聚合。由此方式制成的均相膜,强度往往较差,必须加网布增强,而且在保管存放和运输时都应保持一定的水分,否则膜易破裂。

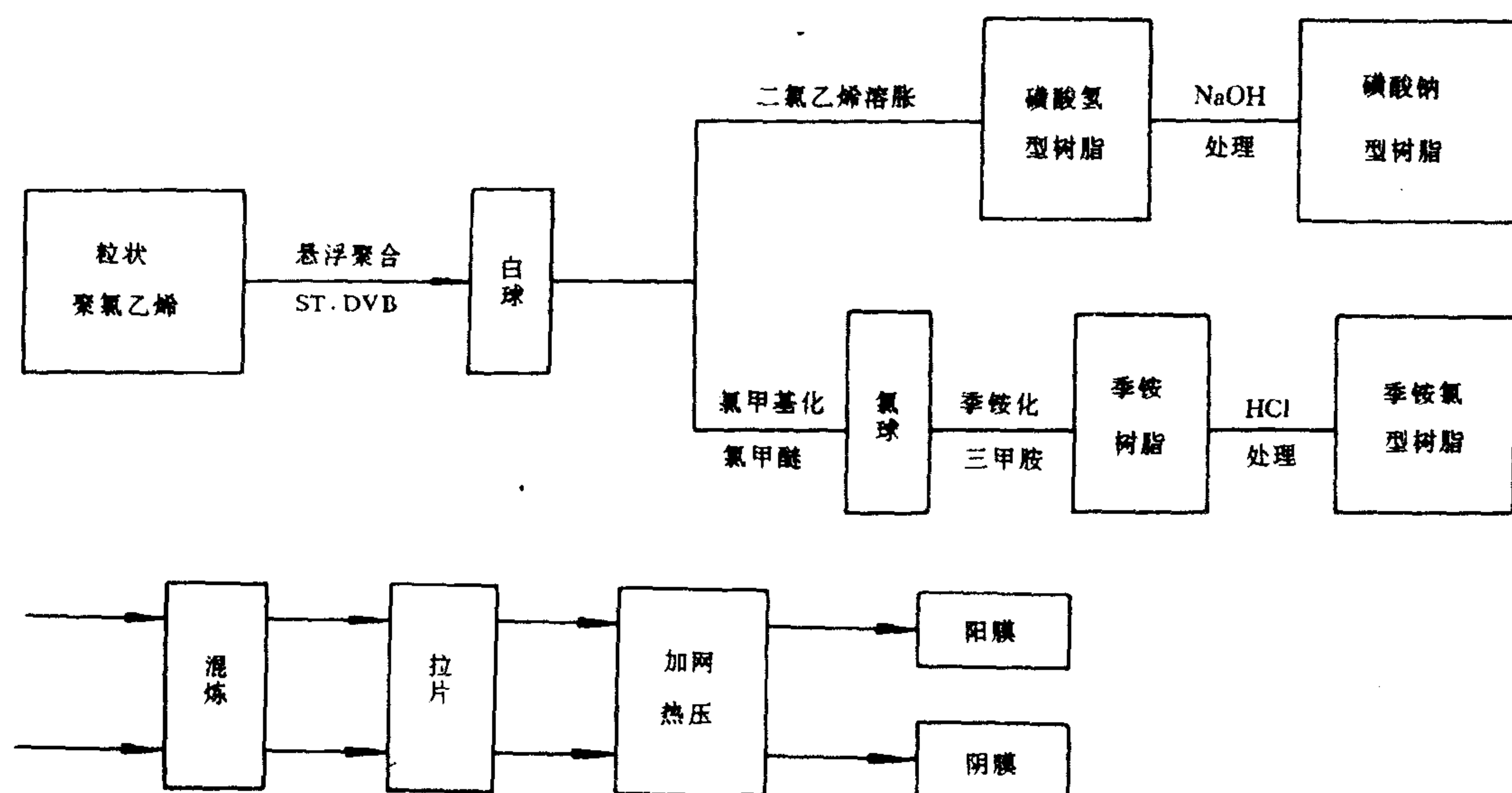


图 2-7 制备聚氯乙烯半均相膜工艺流程示意图

(2) 加成聚合作用

加成聚合作用就是使两种或两种以上单体在发生聚合过程中同时成膜的过程。可以使已含有离子交换基团的单体与交联剂共聚合成膜，也可以使普通单体与交联剂先聚合成膜，再导入活性交换基团。加成聚合作用是目前大部分均相膜制备所采用的方式，而且成膜的强度和稳定性较好。

(3) 聚合物薄膜直接活化作用

这种作用就是以中性的高聚物薄膜为基材，通过活化反应，导入离子交换基团直接制得离子交换膜的方式。例如纤维素、聚乙烯醇等亲水性薄膜，因它们结构中含有类似仲醇性质的多羟基，所以能进行酰基化和脂基化反应，使离子交换基团直接导入膜内，从而制得离子交换膜。又如聚苯乙烯、聚氯乙烯、氯化聚醚、聚乙酰亚胺、丁苯乳胶、氯醇橡胶等大量的疏水性聚合物薄膜，由于膜内存在特定官能团，因此也可以直接导入离子交换基团于结构内，成为离子交换膜。

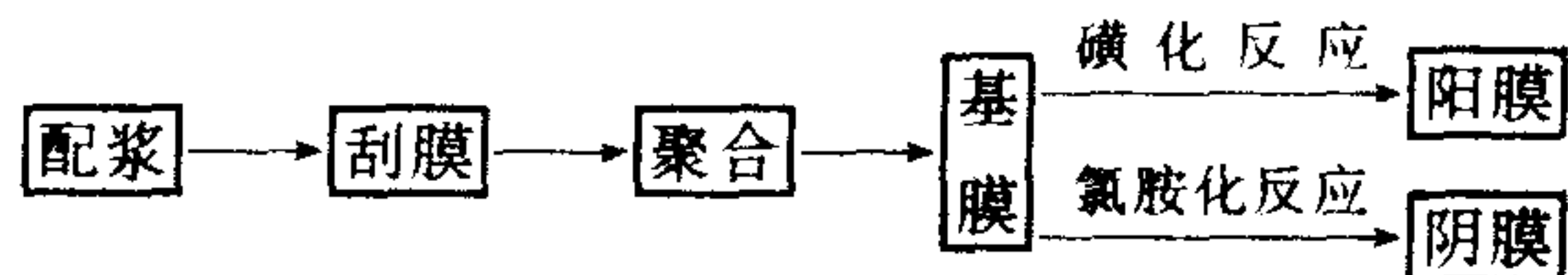
(4) 溶解成型作用

与前述流延法和浸渍法成膜工艺相似，溶解成型就是借助溶剂对高聚物的溶解作用而达到成型膜状的目的，可以将溶解的聚合物流延在光洁表面上，或浸渍在纤维织物上，然后挥发溶剂而制成膜状物。如果高聚物已含有活性交换基团，便直接得到离子交换膜；如果是不含交换基团的交聚物，成膜后再导入交换基团，高聚物一般都为线型结构。体型的交联共聚物难以溶解成型，所用的溶剂应根据对高聚物的溶解度来选择，可为单一溶剂，也可以是混合溶剂。

除上述四种作用方式外，还有其他多种方式。总之，比起异相膜和半均相膜的制备，均相膜更加灵活。不同类型的均相膜可有不同的制作方法，现仅以涂浆法聚氯乙烯均相离子交换膜为例，介绍如下：

涂浆法聚氯乙烯离子交换膜的制法是把苯乙烯(单体)、二乙烯苯(交联剂)、聚氯乙烯树

脂(粘合剂、糊剂)、邻苯二甲酸二辛脂(增塑剂)和过氧化苯甲酰(引发剂)等成分,按一定比例配成糊状浆液,均匀地刮在如氯纶网布增强材料上,再按一定条件加热聚合制成基膜。然后,分别通过常规后处理方法,即磺化或氯甲基化和胺化反应,便制出阳膜和阴膜,其工艺流程图为:



此膜生产具有显著的特点:

(1)采用涂浆法成膜工艺,以连续涂布装置刮膜(如图 2-8),操作简单,便于实现连续化工业生产;

(2)原料便宜,来源方便;

(3)品种多样,用途广泛;

(4)电化学性能良好。

目前,世界上产量最大、品种最多的离子交换膜就是用此法制造的。

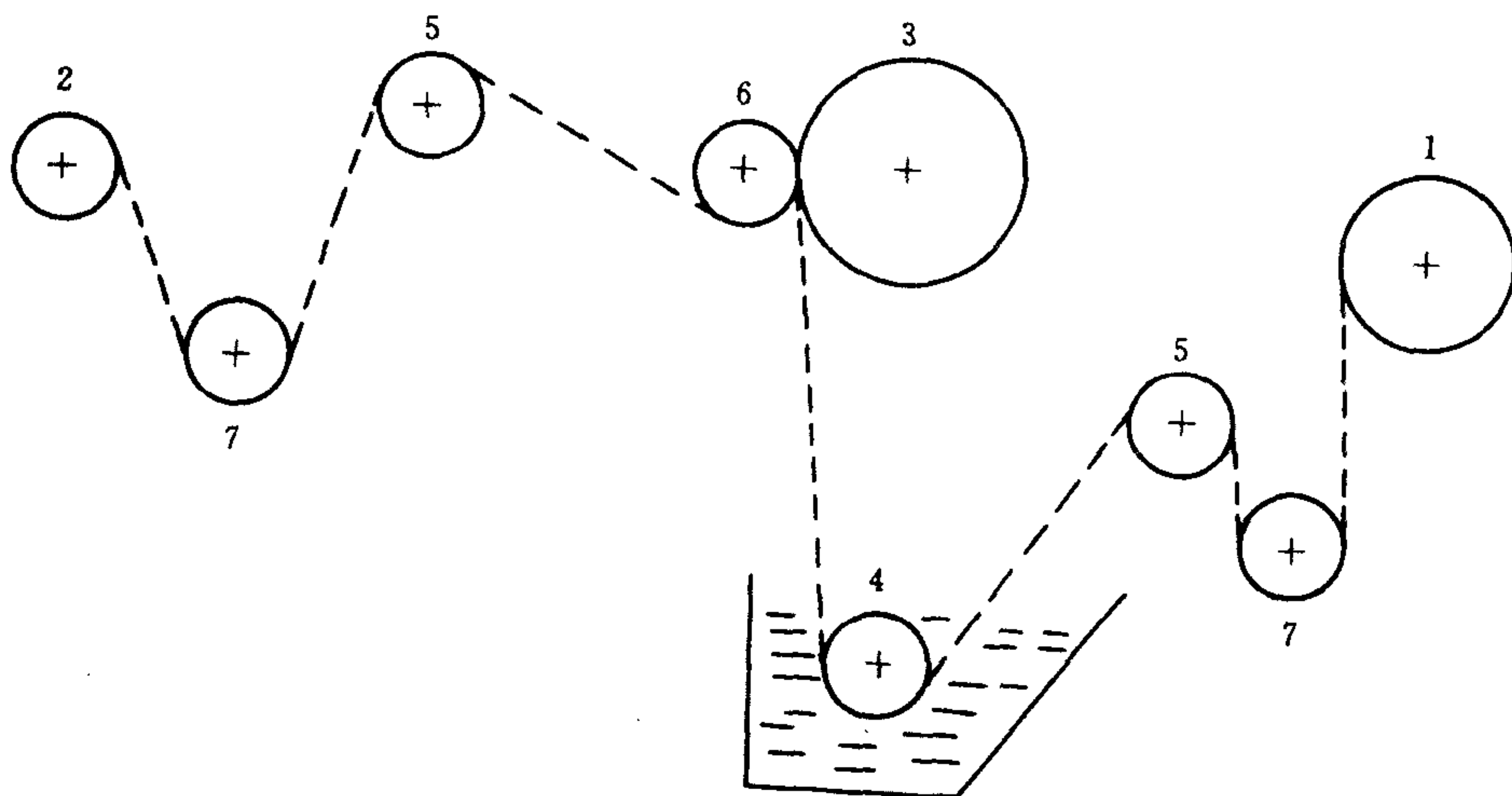


图 2-8 连续刮膜装置

1. 增强材料供给辊筒; 2. 覆盖材料供给辊筒; 3. 卷绕滚筒; 4. 浆料槽; 5. 张力辊; 6. 压力辊; 7. 导向辊

第六节 实用离子交换膜的要求

实用的离子交换膜,应该具有如下的基本要求:

(1)膜对离子的选择透过性高,而且在高浓度溶液下也应保持相对的稳定性。电渗析用离子交换膜,一般要求迁移数在 0.9 以上。为了提高极限电流密度,控制浓差极化,阴膜迁移数也可稍微降低。

(2)膜的导电性能好,电阻低。因为离子交换膜多用于电渗析方面。膜电导与电渗析操作的槽电压和能耗直接相关,对于由数百对膜组成的电渗析器,如果每张膜的电阻稍大一

点,整台设备的总电压降的提高就相当可观。因此要求电渗析苦咸水脱盐用膜的电阻,不应大于溶液的电阻,否则将导致极限电流的下降,影响脱盐率降低,同时造成电耗量的增加。一般要求膜面电阻在 $15\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下为好。至于极膜因为只有一对,即使大于 $100\Omega \cdot \text{cm}^2$,也无大的影响。

(3)膜具有较高的交换容量。高交换容量的膜,具有较高的活性基团密度,这样有利于提高膜的电化学性能,但是过高的交换容量也会对尺寸稳定性和机械强度产生不利的影响。所以,一般控制在 $1.0\text{—}2.5\text{mol/kg(干)}$ 为宜。

(4)尺寸稳定。膨胀和收缩性应尽量地小而且均匀。否则,既会带来组装的困难,而且还将造成压头损失增大、漏水、漏电和电流效率下降等不良现象,提高尺寸稳定性,可适当增加膜内交联结构,嵌入增强网布,同时适当控制含水量和交换容量。

(5)有足够的机械强度,同时保证一定的柔软性和弹性,以方便组装和拆洗,并延长膜的使用寿命。一般要求膜的爆破强度大于 0.3MPa 以上,抗拉强度大于 2MPa ,柔软性和弹性的要求是膜质不脆,耐受多次反复折叠而不断。同时避免因操作不慎,或在浓、淡水系统压力不平衡的情况下造成损伤和变形。

(6)有良好的化学稳定性。离子交换膜在使用过程中,不可避免地要接触如酸、碱、氧化剂等化学试剂。若应用在化工过程和工业废水的处理时,料液成分错综复杂,腐蚀性强的物质更多,这就首先要求膜有耐酸、碱及抗氧化的能力。对操作介质环境的性能稳定性包括:离子交换树脂不脱落,膜无严重的几何形变,膜面无腐蚀性的异变,主、侧链无断裂,活性基团不受破坏,没有迅速降解现象,机械、化学和电化学性能维持不变。其次,要求膜具有抗老化的性能,以保证在操作条件下可正常地连续使用,具有较长的寿命。

为了保证膜有稳定的化学性能,重要的是选择耐化学药品性好的基材、网材和添加剂成分。所以,近年来大量含氟塑料和工程塑料以及新型的合成树脂已被广泛应用于制造离子交换膜,因而大大改善了膜的化学稳定性。

(7)电解质的扩散和水的渗透量要小。根据唐南平衡理论和扩散作用定律,当膜与两侧浓度不同的溶液接触时必然会发生电解质离子从高浓度侧向低浓度侧扩散渗析,同时又有水从低浓度侧向高浓度侧的自然扩散渗透。这都是电渗析过程中的反效应,对脱盐率、淡水产率和电流效率都产生不利的影响,所以应尽量使之减少。为此,可适当增加膜体的交联结构,控制膜的含水量和交换容量。

(8)水的电渗透量要小。水的电渗透也是电渗析过程中不可避免的一个现象。特别在高盐度水的脱盐过程中,此现象尤为严重,而且导致脱盐率和电流效率的下降。为此,也应当尽量使膜对水的电渗透量减少。这同样也需要适当增加膜体的交联结构,控制膜的含水量和交换容量。

(9)膜的外观完好无损,平整光洁,厚度均匀,没有针眼。

(10)制作方便,工艺简单,成本低廉,价格便宜。

以上 10 个方面的基本要求,虽然比较全面,然而要同时满足这些要求是困难的。因为它们之间很多所要求的条件是互相矛盾的。可以认为,每一张离子交换膜,都各具优点和特点,不可能是性能上的全面优秀,也不可能适用于所有的应用领域,只能根据应用需要,综合平衡,进行性能的调整后,以求在某一应用领域产生良好的应用效果。

第七节 离子交换膜的存放和使用

无论是存放还是使用,首先应做到“三严”:

(1)严格执行说明书的各项要求。因为膜的种类众多,膜材不一,每种膜都有自己的特点,用户应通过产品说明书深入了解膜的性能,并按使用要求认真执行。

(2)严格防止机械损伤。如果不慎,使膜造成损伤,即使在 1.25m^2 大面积上,那怕只有个别的裂缝、穿孔、断折或针眼等,对膜的性能和电渗析的效果也会产生严重的影响,因此,对搬运、处理、组装、清洗等任何环节中的操作,都马虎不得。

(3)严格避免膜的迅速老化。离子交换膜和所有高分子材料一样,在存放和使用过程中,由于受到环境和操作条件等各种因素的影响,会逐步发生高分子链断裂、结构受破坏、性能下降等现象,这就是通常所称的“老化”。随老化现象日渐严重,膜的寿命不断缩短,以至完全失去使用价值。因此,绝对防止人为地置膜于不应有的恶劣环境之中,使其过早的老化。

为此,存放和使用时必须注意:

(1)切忌置膜于强光照射、太阳暴晒、高热烘烤、风吹雨淋、严寒冰冻之中;

(2)宜于室温、通风和阴凉条件下存放,避免细菌在膜中生长繁殖,引起发霉变质;

(3)根据实际情况,可干态或湿态存放,但切不应仅让膜局部浸水,以免引起局部的膨胀或收缩,造成膜体变形;

(4)不与油污接触,不用合成洗涤剂浸洗,不用硬刷子洗刷,以免使膜受污染和表面损伤;

(5)干态存放时,最好预先用 $\text{HCl} \rightarrow \text{NaOH} \rightarrow \text{HCl} \rightarrow \text{NaCl}$ 浸泡处理,以洁净膜体,并将膜转 NaCl 型,然后充分晾干,再卷收存放,如果进行长期存放,还须定期检查和重复上述处理。

(6)湿态存放时,可置于氯化钠溶液中,或含少量盐酸的氯化钠溶液中。不可用浓度较高的酸、碱浸泡存放,防止对增强材料的腐蚀,免使基团受破坏。例如,尼龙网布不耐酸,玻璃网布和涤纶网布不耐碱,阴膜上的季铵基团遇碱会发生降价反应,应予注意。

(7)久经干态存放的干膜,进行处理或使用前,不宜直接放入极性很强的水中,以免失去了结构水,而且已经收缩变形的干膜因突然地激烈膨胀,而使膜中微孔结构遭受破坏。不但如此,由于树脂与粘合剂、树脂与增强材料之间的相界面处由于膨胀不匀,往往会发生“内脱”(树脂与粘合剂间的分离)和“外脱”(树脂和增强剂材料之间的分离)的现象,导致膜性能的全面下降。

(8)使用前,逐张检查,认真挑选。膜应保证无破洞、无针眼、无严重折叠现象。如果只是个别小针眼或破洞,可采取粘结和热烫等补救措施。

(9)阴、阳离子交换膜在裁剪前,必须在规定的溶液中浸泡 48h。使用苯乙烯系异相离子交换膜时,根据应用场地提供的原水资料,配制成原水浓度的溶液作阳膜浸泡液,配制相当于电渗析出口淡水浓度的溶液作阴膜浸泡液。这样可以基本控制膜在应用过程中的尺寸稳定性。

(10)离子交换膜四周边裁剪尺寸,应比隔板四周边略小(如小 $0.5\text{—}1.0\text{mm}$),浓、淡水孔直径可比隔板浓、淡水孔直径略大(如大 1.0mm)。这样可防止膜堆外部因膜接触造成的漏电,也可保证内配水管道组装整齐。

(11)干态贮存的膜在组装前,还要将膜冲洗多次,用与剪裁前浸泡液浓度一样的溶液浸

泡至少 24h,以完成转型平衡,再行组装,这样可提高膜对处理介质的适应性。

(12)组装时应特别小心,切防膜受损伤。

(13)使用时应重视原水的预处理,以减轻膜污染;应注意保持浓、淡水系统的压力平衡,以防膜被压破;应严格遵守操作规程,避免超极限电流运转,以防因严重的浓差极化,使膜体结构和性能受影响。

(14)暂停运行时,应使膜堆各隔室充满液体,防止膜干燥变形,收缩破裂。

(15)长期停止运行时,应拆机清洗,并按前述要求妥善保管存放。

(16)发现污染,宜及早处理。处理原则一般说来,对于碱垢和水垢污染以酸处理为主;对于有机污染,以碱为主;对于细菌和微生物,往往可以通氯,或加入氯化剂,或采用含络合剂和表面活性剂的强碱水溶液处理。

第八节 国内离子交换膜科研和生产发展的现状^[6,7]

我国离子交换膜的研制始于 1958 年。30 多年来,取得了很大的成绩。如今已形成了一支力量较强的专业化队伍,科研和生产已成体系,设备和工艺不断完善,研制品种比较齐全,科研水平和生产能力逐年提高,质量也日趋稳定。现在,离子交换膜已在海水、咸水淡化,电厂和其他工业锅炉给水软化,工业用水除盐、废水处理,某些化工过程中浓缩、分离、提纯、精制,以及化学反应等方面得到广泛应用,并取得了十分显著的经济效益。至于离子交换膜仅在电渗析技术方面的应用,据调查,目前已至少有 4000 多台设备分布于全国 28 个省市自治区。在化工、电子、电力、轻纺、冶金、煤炭、铁道、食品、医药、环保和国防等领域及相关部门中正常地发挥着良好的效用。

全国研制的膜品种共 43 个,其中 20 个品种已实现商品化生产;13 个品种正在研制,并具有批量试制的能力。近年又有 3 种新膜投入试制。这些膜中,不少品种在性能方面与国外同类膜水平相当,有一些则是我国的独创。

从事膜生产的单位现有 12 个,其中以上海化工厂生产规模最大。苯乙烯系异相膜从 1969 年正式投产至今 20 多年,产量已超过 3 000 000m²。目前,一些厂正在进行技术和工艺改革,而且一些膜科研成果正陆续转让于工厂,膜的生产量可望有大幅度的提高。这样一来,商品膜不但在产量上,而且在品种上将大有增加。

总之,展望我国未来膜科研和生产的前景是大有可为的。但是,与国外先进水平相比,目前仍有较大差距。首先是膜生产数量不足,供不应求,而且可供选择应用的膜品种屈指可数,目前仍处于异相膜占主导地位的状况,大多数均相膜仍处试验阶段,即使已经鉴定并投产的一些品种,性能和质量与应用要求之间还有不少差距。现有通用型膜的质量也欠稳定,至于特种性能膜,无论性能和品种都未能满足当前化工过程、化学反应和废水处理等方面的要求。另外,还存有制膜原料缺乏、膜价格较贵,以及生产、科研和推广应用相互脱节,基础理论研究也有待加强等问题。

为了迅速提高我国离子交换膜研制的水平,从目前实际情况出发,应协同努力,着重解决以下几个问题:

(1)应继续加强异相膜的研制和改进,开发新品种,增加膜产量,切实提高膜的物化性能;

(2)大力发展均相膜,除改进、完善现有商品化均相膜之外,必须积极创造条件,使目前

已经成熟的均相膜迅速投产,付诸使用;

(3)积极开展特种膜的研制,尤其是用于海水淡化、氯碱工业、化工分离、化学反应、电解电池、废水综合治理和利用等方面的耐高温、抗氧化、耐腐蚀、耐污染、耐有机溶剂的离子交换膜以及对不同离子具有特殊选择透过性的离子交换膜。应落实规划,制定措施,组织攻关,使之尽早问世;

(4)充分重视膜结构和性能的分析,以及基础理论研究;

(5)加强科研、生产和应用的结合,加速科研成果向商品生产转化。

参 考 文 献

- [1] 清水博,小坂勇次郎,1963,イオン交換膜,共立出版株式会社。
- [2] 李基森等,1977,离子交换膜,科学出版社。
- [3] Hefferich, F., 1962, Ion Exchange, Graw, M-Hill Book Co., 378—381。
- [4] Pusch, W., 1977, Ion Exchange Membrane, *International Chem. Eng.*, 17(1):62。
- [5] 佐田俊胜,尾上康治,1975,イオン交換膜が工業中的应用,石油学会志,18(5):371。
- [6] Li Zhongqing, Zhong Senmao, 1987, Development of ion exchange membranes and resins in China, *Water Treatment*, 2(1):1—8。
- [7] 张洪锦,李仲钦,1982,国内离子交换膜的概况,水处理技术,82(2):50。

第三章 离子交换膜的性能及测试方法

第一节 离子交换膜的主要性能

从应用要求出发,离子交换膜的主要性能可按表 3-1 进行分类。这些性能指标都可以用特定的装置进行测试,以作选用膜的依据。

表 3-1 离子交换膜的主要性能

性能分类	意 义	具体膜性能内容	符号	单位
交换性能	表征离子交换膜质量的基本指标	交换容量	A_R	meq/g(干)
		含水量(率)	W	%
机械性能	表征离子交换膜的形稳性与机械强度	厚度(包括干膜厚、湿膜厚)		mm
		线性溶胀率(干膜浸泡在电解质溶液中在平面两个方向上的溶胀度)	t_m	%
		爆破强度	E_w	MPa
		拉伸强度(干膜和湿膜的平行拉力)	B_s	kg/cm
		耐折强度 平整度		
传质性能	控制电渗析过程的脱盐效果、电耗、最大浓缩度、产水率等指标的性能因素	离子迁移数	t	%
		水的浓差渗透系数	K_w	ml/(cm ² · h · N)
		水的电渗系数	β	ml/(mA · h)
		盐的扩散系数	K_s	meq/(cm ² · h · N)
		液体的压渗系数	L_p	ml · cm ² /(h · cm ² · kg)
电学性能	影响电渗析过程能耗的性能指标	膜的面电阻*	R_s	$\Omega \cdot \text{cm}^2$
化学稳定性	膜对应用介质、温度、化学清洗剂以及存放条件的适应性能	耐碱性 耐酸性 耐氧性 耐温性		
特种性能	特殊应用的要求以及使用过程中的要求	对特种分离膜,要求对某些离子有一定的分离比,即同电荷离子的选择透过比 耐污染性	T_i	

* 有的作者称作“面电阻率”。

第二节 离子交换膜的常规性能及其测试方法^[1-6]

离子交换膜质量的高低直接决定电渗析性能的好坏以及其应用效果的优劣,所以电渗析性能和它的应用效果是离子交换膜质量的最直观的检验和鉴定,但是为了方便地提供用户用膜的选择以及定性地评价和比较不同膜品种的性能,如同其他产品一样必须建立某些性能指标项目。目前国内外已普遍建立较统一的指标项有含水量、交换容量、电导率、厚度、

膜电位、迁移数、选择透过性、机械强度和溶胀度,水的电渗透量十分重要,也应列入常规指标项中,下面将逐一介绍它们的概念及其测试方法。

一、含水量(率)

含水量系指膜中结构水的含量也就是扩散到膜内能使膜体膨胀的这一部分水的含量。它是以每克湿态膜中所含水分重量的百分数来表示,即

$$\text{含水量(率)} = \frac{\text{湿态膜重(g)} - \text{干态膜重(g)}}{\text{湿态膜重(g)}} \times 100\% \quad (3-1)$$

含水量是离子交换膜性能中具有特征意义的一项重要指标。含水量的高低在一定程度上反应了膜结构疏松与紧密的程度,以及离子交换基团浓度的大小。也就是说,含水量主要由膜的交联度和交换基团浓度所决定。一般说来,水分含量是随着交联度的增加而减少,随交换基团浓度的提高而增加。此外,含水量还受交换基团的种类、性质、平衡溶液的浓度和溶液内离子的种类所影响。如果交换基团属强电解质,电离程度高,亲水性强,而且平衡溶液浓度大,离子活性强度高,那么含水量相应也较高。反过来,水分含量的大小对膜其他方面性能也有很大影响,一般来说,水分含量高,交换容量和导电性能高,但选择透过性较低,而且膜易膨胀,实用离子交换膜的含水量应适中,不应过高,也不宜过低。一般控制在 25%—50% 范围内。关于含水量与电解质浓度互为函数的关系可用图 3-1 定性说明^[7]。

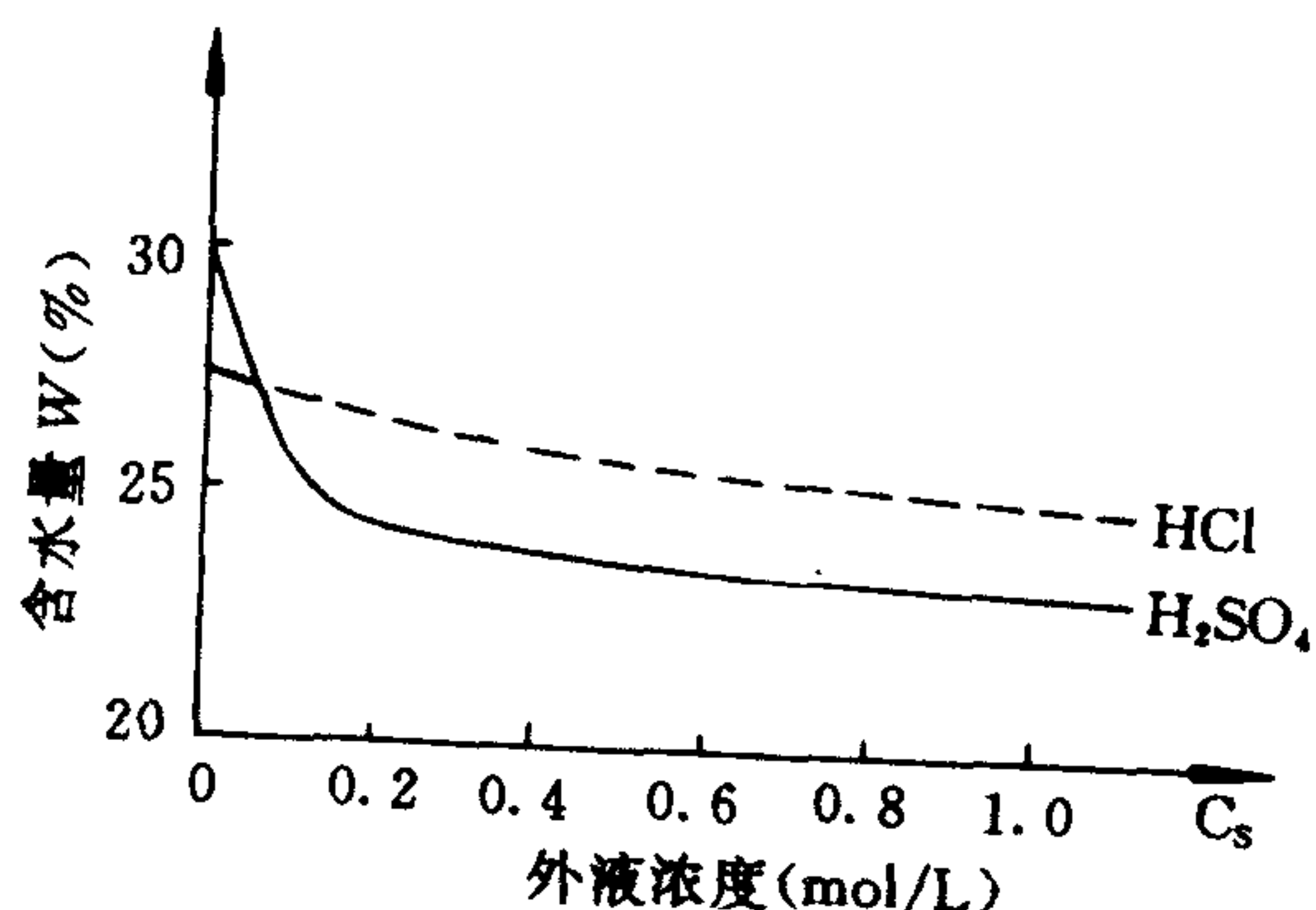


图 3-1 阴离子交换膜含水量与电解质浓度的函数关系

含水量的测定,方法比较简单,但是,不同性质的膜应有不同转型的要求,同性质膜又必须具有同一种的反离子,只有这样才能进行统一的评价与比较。实际测定过程中,还应考虑到各种不同离子类型膜的含水量相互换算的关系,例如弱碱性 OH^- 型阴膜交换基团加热过程中,在高温下容易发生分解,所以需要通过其 Cl^- 型阴膜含水量的测定再加以换算,方可求出 OH^- 型阴膜的真实含水量。由此,应选择该膜具有稳定离子型的结构进行含水量的分析。含水量的测定通常分两步,现以常用的 3361/3362(详见第二章第一节)这两种磺酸型阳膜和季铵型阴膜的分析测定为例加以说明如下。

1. 膜样品的预处理

取样品膜 3—4g,用蒸馏水浸渍过夜,将膜取出分别用 1N HCl 和 1N NaOH 交替处理进行浸洗 1—2 次,每次于室温下保持 3h 左右;最后置于 1N HCl 中转型,使阳膜成 H^+ 型,阴

膜为 Cl^- 型,这里转型要求必须充分,25℃下应保持 8h 以上,而且在最后 4h 需更换新 HCl 液一次;接着,用蒸馏水把膜面上残存的 HCl,以及膜内因唐南吸附的 HCl 充分洗涤除去,可用动态方法,也可用静态方法淋洗或浸洗。注意经常将膜搅动,静浸洗涤时,至少每一小时更换新鲜蒸馏水一次,洗涤直至中性(可用 pH 试纸或指示剂检查)为止,对于阴膜的洗涤水还要求 Cl^- 离子不能检出。上述浸洗和转型过程可适当提高温度,以加快速度和增强效果。至此,即已完成膜样品的预处理,继续放在带盖的装有蒸馏水的标本瓶内平衡,以待测试。

2. 样品性能测试

将样品膜从蒸馏水中取出放入多层干燥和洁净的滤纸中,把膜面的附着水全部吸干,然后迅速剪成约 1cm^2 的膜片放入两个已恒重的称量瓶里(为平衡样品的测试),每瓶内湿膜重约为 1.5—2.0g。盖好瓶盖,并紧接进行精确称量,从中可知湿膜重。然后把瓶开盖放入真空干燥箱内,在 60—80℃,压力为约 8000Pa(60mmHg)以及连续更换箱内空气的情况下进行热处理,直至恒重。再通过精密称量便知干膜重量。热处理也可以在 105℃ 普通烘箱中干燥数小时至恒重。也有放在内装 P_2O_5 的真空干燥箱内,于室温和 133Pa(1mmHg)压力下处理至恒重,还有使用目前红外线干燥法水分快速测定仪进行分析。经前后两次称量,其重量之差即为膜内水分量。按上述公式(3-1)便计算求得所需膜的含水量(率)。

二、交换容量

1. 交换容量的概念和意义

交换容量是反映膜内活性交换基团浓度的大小,和它与反离子交换能力高低的一项化学性能指标。与树脂的交换容量相同,一般以每克干膜所含的交换基团的毫克当量数(meq/g,干)表示。此外,也有用每克湿膜所含交换基团的毫克当量表示。还有以单位体积膜交换量(meq/ cm^3)或膜内所含单位重量水分中具有的交流容量(meq/g H_2O)来表示,后一种表示法即相当于膜内固定离子的浓度。如用 A 表示通常意义的交换容量(meq/g,干),用 W 表示膜内水分量,对于阳膜来说,膜内固定离子浓度 \bar{C}_R 就可以用(3-2)式表示:

$$\bar{C}_R = A/W' \quad (\text{meq/g H}_2\text{O}) \quad (3-2)$$

即为膜内每克水中所含固定离子的毫克当量数。

膜内交换容量通常比离子交换树脂低,这是因为膜中除交换树脂之外,还有如粘合剂、增强材料和其他添加成分等不具有交换能力的成膜材料,例如 3361 异相膜中,离子交换树脂仅占 73.7%,通常膜内树脂的交换容量是 4.5meq/g(干),那么 3361 阳膜理论交换当量最高只不过是 3.2meq/g(干)。均相膜的交换容量往往也不及异相膜,主要是由于在均相膜制备中所用苯乙烯的总含量较低,一般只有 50% 左右。由此,其理论交换容量也只是 2.3meq/g(干)。

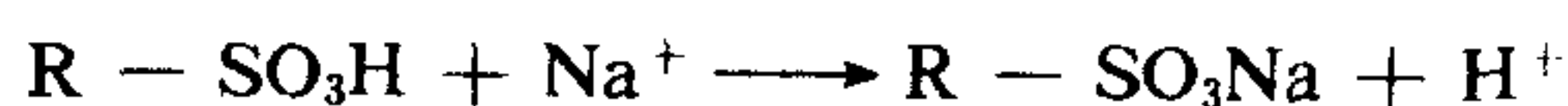
交换容量的大小与膜结构相关,主要受交联控制。如果交联度高,膜体构造致密,不利于交换基团的导入,必然导致低的交换容量。当然,交换量的大小还决定于制膜配方中含可导入交换基官能团成分的多少,以及后处理的条件。

交换容量对膜的其他性能也具有直接的非常重要的影响。一般说来,交换容量高,导电

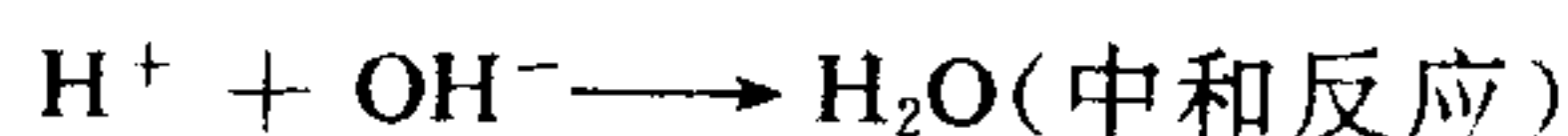
性能好、含水量高,但膜的尺寸稳定性和机械强度下降。至于对选择透过性的影响,情况比较复杂。从唐南理论可知,提高交换容量,意味提高膜内固定离子的浓度,有利于提高选择透过性。但是,高交换量的膜,往往结构疏松,含水量和溶胀性增加,唐南离子更容易与反离子同时进入膜内,此时选择透过性反而下降。确切地说,如果交换量高,含水量低,即表明在结构致密的情况下仍保持较高的交换基团的浓度,那么必有良好的选择透过性。

2. 交换容量测定的原理

交换容量是指每克干膜所含活性基团的毫克当量数,这里的毫克当量数实际上系指膜内可解离离子能与溶液中反离子可进行交换的毫克当量数。如氢型磺酸阳膜置于 NaCl 电解质溶液中,可发生如下交换反应:



只要能定量测出被 Na^+ 置换出 $R - SO_3H$ 中全部的 H^+ ,便即得所含活性基团的毫克当量数。这就是测定交换容量的基本依据和原理。除 H^+ 外,任意阳离子都可发生上述平衡的交换反应,但是,必须选择使反应容易向右方进行,并且容易定量解离的离子。同时还要根据对可解离离子的测定是否容易来选择膜的离子型。对磺酸型阳膜,一般选择 H^+ 型;对季铵阴膜往往选择 Cl^- 型。这样,便可以分别用已知浓度的 NaOH 和 $AgNO_3$ 标准溶液方便地定量测出被反离子交换出来的 H^+ 和 Cl^- :



由此,就可以用如下公式求得阳膜和阴膜的交换容量:

$$A_{\text{阳膜}} = N_{NaOH} \cdot V_{NaOH} / [G \cdot (1 - W)] \quad (3-3)$$

$$A_{\text{阴膜}} = N_{AgNO_3} \cdot V_{AgNO_3} / [G \cdot (1 - W)] \quad (3-4)$$

式中, A : 膜的交换量 [meq/g(干)];

N : 滴定试剂的当量浓度;

V : 滴定试剂消耗的体积;

G : 湿膜的重量;

W : 含水量。

关于交换容量,必须指出:同一膜样品,离子型态不同,交换容量是不一样的,因此对交换容量值必须注明其离子型态。不同离子型态下测得的交换容量值不能进行比较,此点过去往往被很多人忽视。因此,若对不同离子型态的交换容量进行比较,和上述含水量一样,需进行必要的换算。例如 H^+ 型和 Na^+ 型的磺酸阳膜,如已知 H^+ 型膜交换容量为 A_{H^+} , Na^+ 型阳膜的交换容量 A_{Na^+} 可用下式求得:

$$A_{Na^+} = \frac{1}{\frac{1}{A_{H^+}} + \frac{G_{Na^+} - G_{H^+}}{1000}} \quad (3-5)$$

这里, G_{H^+} 和 G_{Na^+} 分别为 H^+ 和 Na^+ 的当量。

3. 交换容量的测定方法

交换容量的测定,因离子交换膜所含有的活性基团的不同而不同。现仍以 3361/3362 为例作介绍说明。测定前也需对样品进行严格的预处理。预处理的方法和要求与上述含水量测定前的样品预处理完全相同。要求完成转型并水洗中性,使阳膜是 H^+ 型,阴膜为 Cl^- 型,具体测定步骤如下:

取出平衡样品,经滤纸将表面水分吸干后迅速将 1.5—2.0g 的膜样品剪成约 $1cm^2$ 的小膜块,直接放入已恒重的碘量瓶中(也可以放入称量瓶里,称重后再移入碘量瓶中),立即进行精密称量,以期取得样品湿态下的重量 G 。然后,加入 $NaCl$ 或 $NaNO_3$ 或 Na_2SO_4 的 0.1N 溶液 80—100ml 于瓶中,在 25—30℃ 下保持 24h 以上,并且经常不断地加以摇荡或振动,使瓶中充分地交换和转型反应,最后分别以经浓度标定的 $NaOH$ 和 $AgNO_3$ 溶液滴定阳膜和阴膜,并按(3-3)式和(3-4)式计算求得它们各自的交换容量。这是直接测定法测定。也可以采用回滴法进行测定:对于阳膜,可准确加入 100ml 内含 5% $NaCl$ 的 0.1N 标准 $NaOH$ 溶液于装有称量样品的定碘量瓶中,24h 后,准确取其溶液 50ml,用标准 0.1N HCl 溶液滴定,并按下式求出交换容量:

$$A_{阳膜} = \frac{2N_{HCl} \cdot V_{HCl}}{G(1 - W)} \quad (3-5)$$

对于阴膜,可准确加入 0.1N $NaNO_3$ 溶液 100ml 于碘量瓶中,24h 后准确移取 50ml,用标准 0.1N $AgNO_3$ 溶液滴定,并按下式求出交换容量:

$$A_{阴膜} = \frac{2N_{AgNO_3} \cdot V_{AgNO_3}}{G(1 - W)} \quad (3-6)$$

三、电 导 率

导电性是离子交换膜的特征之一。电导率就是用于衡量膜的导电性能的一项电化学指标,它反映了离子在膜内移动速度的大小。电导率越高,说明离子在膜内迁移速度越快,离子交换膜的导电能力越强。其所以具有导电性,是因为离子交换膜是高分子聚电物质,它在电解质溶液中,膜内的活性交换基团受水溶剂的作用,能自动地解离成带电荷的固定离子和活动离子,它们可以发挥负载和传导电流的作用,相当于金属中的自由电子一样。金属的导电正是根源于电子,通常称为第一类导体,而膜是通过离子的迁移而导电,故称为第二类导体。实验证明,完全干燥的离子交换膜几乎是绝缘体,而含水分的潮湿膜才显示导电的性能。

膜的导电性能可用电导率(S/cm)来表示,也可用电阻(Ω)、电阻率($\Omega \cdot cm$)来表示。实用上往往引入膜的面电阻($\Omega \cdot cm^2$)的指标,以更加直观地衡量和估算膜的导电性。而电导率或电阻率常用来作为膜的特性比较。我们知道,导体的电阻与其长度成正比,而与它的截面积成反比。当导体长 1cm,截面积是 $1cm^2$ 时,它的电阻就称为该导体的电阻率,电导率就是电阻率的倒数。同样,如果取面积为 $1cm^2$ 的两个铂金电极,使它们相距为 1cm,当在中间放置 $1cm^2$ 溶液时,此时所表现的电导,就称为该溶液的电导率。也就是说电导率是通过膜或溶液沿电流方向每一长度或厚度单位所能负载电量多少的程度。关于电导率、电阻率、电阻和

面电阻,它们有如下关系:

$$\text{电阻:} \quad R = \rho \times \frac{L}{S} \quad (\Omega)$$

$$\text{电阻率:} \quad \rho = R \times \frac{S}{L} \quad (\Omega \cdot \text{cm})$$

$$\text{电导率:} \quad 1/\rho = \frac{1}{R} \times \frac{L}{S} \quad (\text{S/cm})$$

$$\text{面电阻率:} \quad R_s = R_m \times S \quad (\Omega \cdot \text{cm}^2)$$

这里, L/S 为电导池常数; L, S 分别为电极的间距和截面积; R_m 为膜电阻。膜电阻通过下面将要叙述的方法经测定求出。

一般情况下,离子交换膜的电导率都低于平衡溶液的电导率,甚至低一个数量级以上的水平。但当平衡溶液稀释到一定程度后,膜电导率将会大于平衡溶液的电导率,并趋于定值。这是膜电导与溶液电导之间明显不同之处。因为在很稀的溶液中,离子交换膜的电导率,主要取决于膜本身可电离的活动离子的浓度。这种离子浓度仅依赖于膜内交换基团的浓度,这是一个定值,不因平衡溶液的浓度而改变。离子交换膜内的离子浓度通常是不低的,像一般强酸性阳膜,交换基团浓度可达 $3-5N$,但与同浓度的电解质溶液相比,膜电导几乎比溶液低一个数量级水平。其原因一方面是离子在膜内移动阻力大,而在溶液中却自由活动,畅通无阻。均相膜是这样,异相膜更是如此,因为异相膜除离子交换树脂外,还有占比例不低的粘合剂,这也正是异相膜的导电性不及均相膜的重要缘故。另一方面是由于膜电导仅依靠膜内介质的反离子输送电流,当然,也有部分唐南离子,而膜外溶液中,阳离子和阴离子都同时参与输送电流。

确切地说,膜的导电性,主要依赖于膜内相对离子以及由于唐南吸附而渗入膜内的同名离子,也就是说,主要决定于膜内活性基团的浓度,交换容量越大,膜的导电性能越好。实验证明,膜的电导率与膜的活性交换基团浓度两者之间呈很好的线性关系,这种关系也可以从理论上得到解释和求证。例如阳膜于 1-1 型电解质溶液中,其电导率可有以下式:

$$\chi = 10^{-3} \{ \Lambda_+ \bar{C}_+ + \Lambda_- \bar{C}_- \} = 10^{-3} \{ \Lambda_+ (\bar{C}_- + \bar{C}_R) + \Lambda_- \bar{C}_- \} \quad (3-7)$$

式中, χ 为膜的电导率; Λ_+, Λ_- 分别为膜内各阳、阴离子的当量电导; \bar{C}_-, \bar{C}_+ 为膜内阴、阳离子浓度。从式中便很容易看出,膜的电导率仅随固定离子浓度 \bar{C}_R 增高而提高。如果当膜外溶液变低时,由于唐南盐浓度变小,上式可变成

$$\chi = 10^{-3} \Lambda_+ \bar{C}_R \quad (3-8)$$

此时,电导率和固定离子浓度的线性关系更为明显了。

除交换基团浓度之外,决定膜导电性的第二个内因是基团的性质,即交换基团的解离度的大小。如强酸、强碱及其盐,具有容易电离的活动离子,膜的导电性能好,而且不受膜外溶液 pH 的影响。如弱碱和弱酸基团,因电离度小,活动离子浓度低,膜的电导性能将受外液 pH 值显著影响。当 $\text{pH}=1-9$ 范围时,弱碱性基团膜有较好的电导值,当 $\text{pH}=4-14$ 范围时,弱酸性基团膜有较好的电导值。

决定膜电导性能的第三个内因是膜体结构,即结构的疏松和紧密程度,也就是膜的交联度。交联度越高,导电性能越差。因为高交联度膜的结构致密,离子迁移速度由于阻力较大

而减慢。低交联度膜的结构疏松,溶胀度大,亲水性强,电解质易于渗入膜内,而且交换容量往往较高,所以电导值高。

作为膜内因素,还有含水量和厚度的影响是不容忽视的。含水量与交换容量和交联度相关。由上讨论可知,含水量高的膜,其电导值往往比较高。厚度的影响也是可想而知的:膜越薄,导电性能越好。因为此时离子迁移的通道显然短得多了。

关于膜外因对电导性能的影响,在此也略作定性讨论如下。

1. 膜外溶液浓度与膜电导

一般说来,膜电导随外液浓度的增大而提高。根据第二章第三节关于唐南理论解释膜选择透过性的结论,由于唐南平衡,当膜外溶液浓度增大时,膜内唐南吸附离子的浓度随之增大,这部分同名离子也和膜内反离子一起在迁移过程中为负载电流作出贡献,因此,膜电导显然会有相应的提高。但是,膜电导也决非随膜外溶液浓度无限增高而不断增大。达到某一高浓度值之后,电导曲线会出现坪段区,但继而逐渐下降的现象也是完全可能的。因为膜在高浓度中尺寸的收缩是显然的。实验证明,当膜外溶液度在 $0.02N$ 时,膜外溶液与膜的电导趋于相等。若膜外溶液接近无限稀释时,电导也就接近于零,此时膜电导也达到最低值。

2. 膜外溶液性质与膜电导

在这里,膜外溶液性质决定于电解质的类型。因为不同的电解质,具有不同的离子组成,因此溶液性质是不相同的。又因为离子交换膜具有对反离子的选择透过性,所以影响膜电导性能主要来自溶液中的反离子。而溶液中的反离子也就是膜内固定基团中的活动离子,两者对膜电导影响的实质一样,结果也是一致的。这种影响关系一般说来,反离子在自由溶液中的淌度越大,膜电导值越高。根据实践经验,同一张强酸型阳膜,当它处于 H^+ 型时,也就是膜外溶液反离子为 H^+ 时,其电导比任何离子型都大;而对强碱性阴膜来说,反离子为 OH^- 时具有最大的电导值。反离子对膜电导的影响情况大致是: $H^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$; $OH^- > Cl^- > SO_4^{2-}$ 。这里是指对强酸和强碱性膜而言,至于弱酸和弱碱性膜情况比较复杂,需要通过具体实验以作比较。总而言之,膜电导和对立离子在膜内迁移速度有关。还需说明,离子在自由溶液中的当量电导和膜内当量电导之比是随离子的种类而异,和在自由溶液中的行为并不一致。这可能是由于固定离子和反离子间相互作用的不同所引起的。多数情况下,电荷越大,电导越小。特别是在有可能使膜内形成特殊的络盐等的体系内,电导率更会显著下降。此外,讨论反离子对膜电导的影响时,也应考虑到同名离子由于唐南吸附作用所产生的干扰和影响,尤其是当用选择透过性较差的膜时,干扰更大。

3. 溶液温度与膜电导

温度升高,因电解质溶液离子水化作用减小,粘度降低,使离子运动速度加快,电导增高。而膜在高温时,溶胀度变大,也便于膜内解离离子的迁移,所以膜电导总是随溶液温度升高而提高。根据实践经验,温度每改变 $1^\circ C$,电导值约改变 2% 。所以提高膜外溶液的温度,使电渗析处于高温下运行,此时溶液和膜的电导增加,电阻下降,这对提高极限电流密度降低电耗,是极其有利的。

除上述三因素外,水的电渗对膜的电导率也有一定的影响,它使测定值往往偏高。

由上述讨论可知,电导与环境因素有十分密切的关系,所以在测定膜电导时,必须在恒

定条件下进行。而且,应在测定结果的数值下注明测试条件,以提供性能的可比价值。关于测试条件,目前国内外都无统一的规定和标准。国内大多数单位是用 0.1N NaCl 溶液,在 25℃ 下进行测定的。

关于电导的测定方法,由于电解质溶液中的离子能够借助离子交换膜的解离的离子迁移导电,所以可以而且一般都是用测定溶液的导电方法,即第二类导体的测定方法来测定膜电导。测定方法即有交流电法和直流电法两大类。

(1) 交流电法测定膜电导率

测定仪器为惠斯顿电桥和电导池,是在恒温下,通以 1000Hz 弱交流电进行。电导池用有机玻璃制成,如图 3-2 所示,中间有槽,可将膜夹于其中。膜两侧的溶液可流动更新,两端各有一镀铂的铂黑电极与电桥相连。

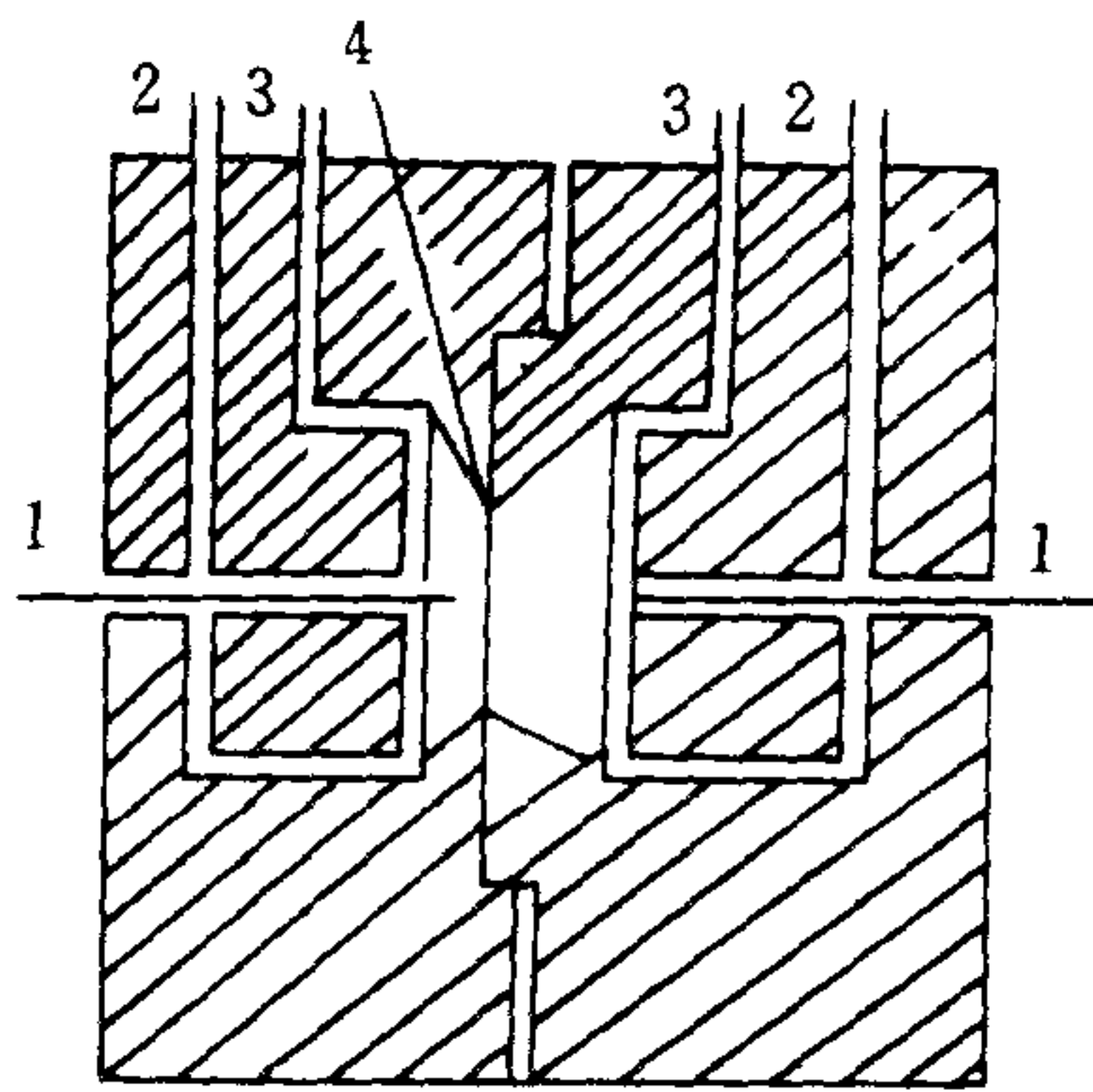


图 3-2 交流电法测定膜电导的电导池设计

根据电导率的定义 $\bar{\kappa} = \kappa \left(\frac{L}{S} \right)$, 式中 κ 为测得值; L/S 为电导池常数, 此值不易直接测定, 都是采用已知电导率的标准 KCl 溶液, 测定 κ 值再计算求出。测定时, 首先测定标准 KCl 溶液的电导, 算出电导池常数, 然后在测试条件下(一般用 0.1N 或 0.5N NaCl 溶液)测定溶液与膜的电导, 最后再在同样条件下测定溶液的电导率。两次电导测定值之差就是离子交换膜在该条件下的电导值。根据已测出的电导池常数可算出膜的电导率。

(2) 直流电法测定电导率

使用直流电测定电导率, 可以免除高频交流电的感应等方面的影响, 而且测定结果与交流电法一致, 但直流电法必须使用不极化电极, 这就使此法的应用范围受到了限制。测定膜电导率时, 使用的都是 NaCl 或 KCl 溶液, 而 Ag-AgCl 电极在氯化物溶液中是不极化电极, 因此可用于直流电法测膜电导率。

直流电法测定电导率的基本原理和操作, 是使用两支供通电用的铂片电极和供测定用的 Ag-AgCl 电极。接通稳定直流电源后, 电导池溶液由此产生电位降, 可通过测定电极, 用电位差计测出。同时流经的电路串联微安培表。最后根据欧姆定律算出两支不极化电极之间溶液的电阻。膜电阻测出的手续程序同交流电法的测定。直流电法测膜的电导池设计如图 3-3, 材料为有机玻璃。

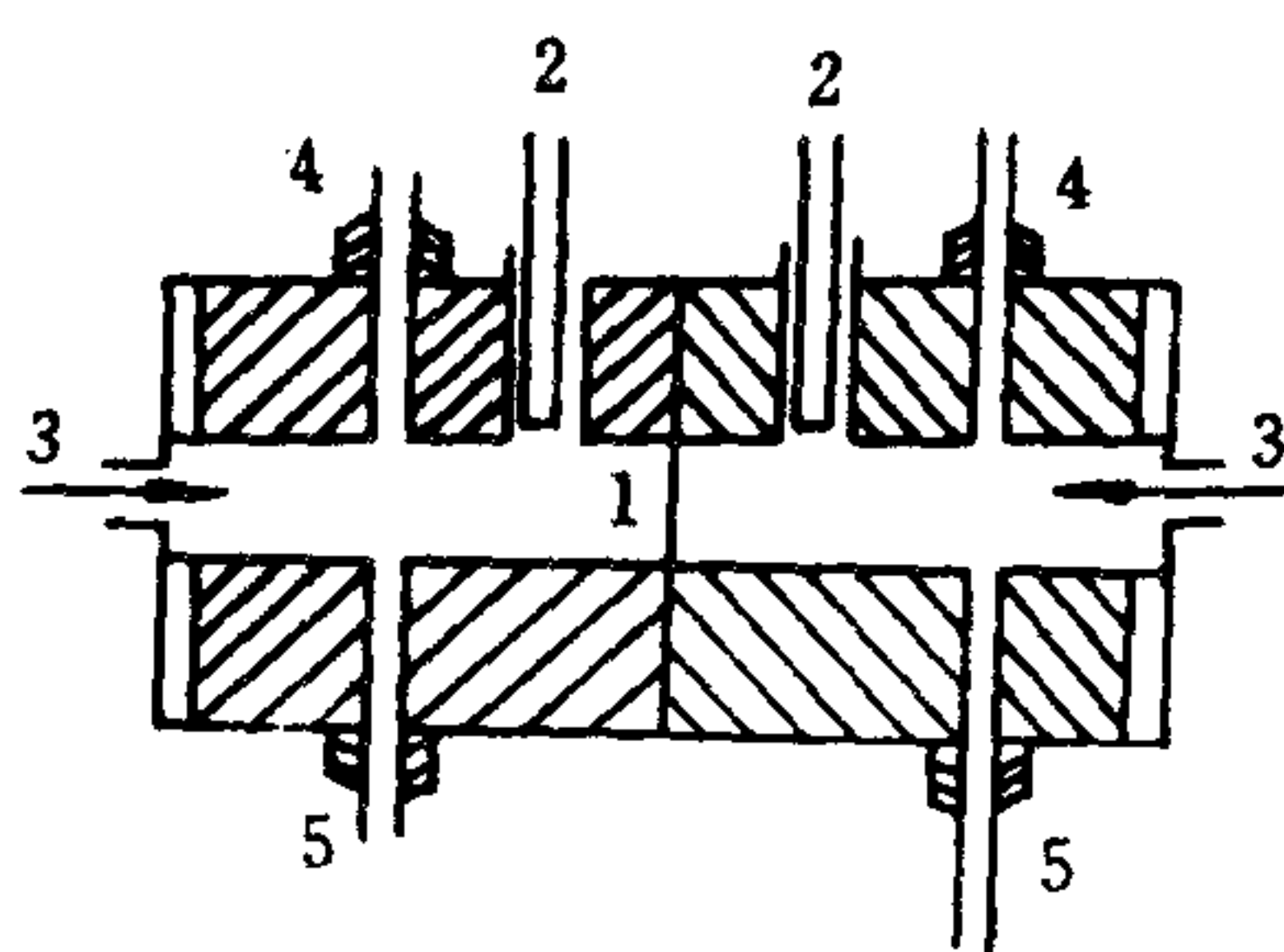


图 3-3 直流电法测定膜电导的电导池设计

目前,国内大部分科研和生产单位都是直接用电导仪或电导率仪或电阻率仪进行测定,电导池设计也是大同小异。根据比较,结果也相近似。这里值得指出,测定过程中,应注意如下三点:

①必须严格进行膜的预处理。预处理方法大致与水分和交换量测定时一样。但测试前还需在待测液中充分平衡,一方面使膜确保与电解质离子同型。例如,待测的条件液为NaCl,就必须保证阳膜为 Na^+ 型,阴膜为 Cl^- 型。这因为膜主要依靠含于其中的电解质溶液而导电。另一方面,通过平衡液处理,确保膜在整个测试过程中尺寸稳定,避免结果偏差。经完全转型后,同时也免使溶液纯度遭受影响。

②除了采用标准的当量浓度溶液在恒温条件下进行测定外,为了防止极化(特别使用直流电法测试时),应该加快液流速度,形成搅拌,但不得出现有气泡,否则会产生很大误差,而且极不稳定,最好控制每小时10L左右的速度,同时还应在恒速下测定,比较结果。

③计算膜的电导率时,导体长度应采用膜的厚度。因为膜被夹在两个相同而且可以分开的半电导池之中,膜厚度即为导体长度。

四、膜 电 位

在离子交换膜的两侧,当放入不同浓度的同种电解质的溶液时,对应于离子交换膜的种类、外液的浓度、电解质的种类将产生特有的电动势。它并非平衡电位,而是由于通过膜的离子的稳定流动而产生的电位。这一电动势称为浓差膜电位(又称化学电位,简称膜电位)。

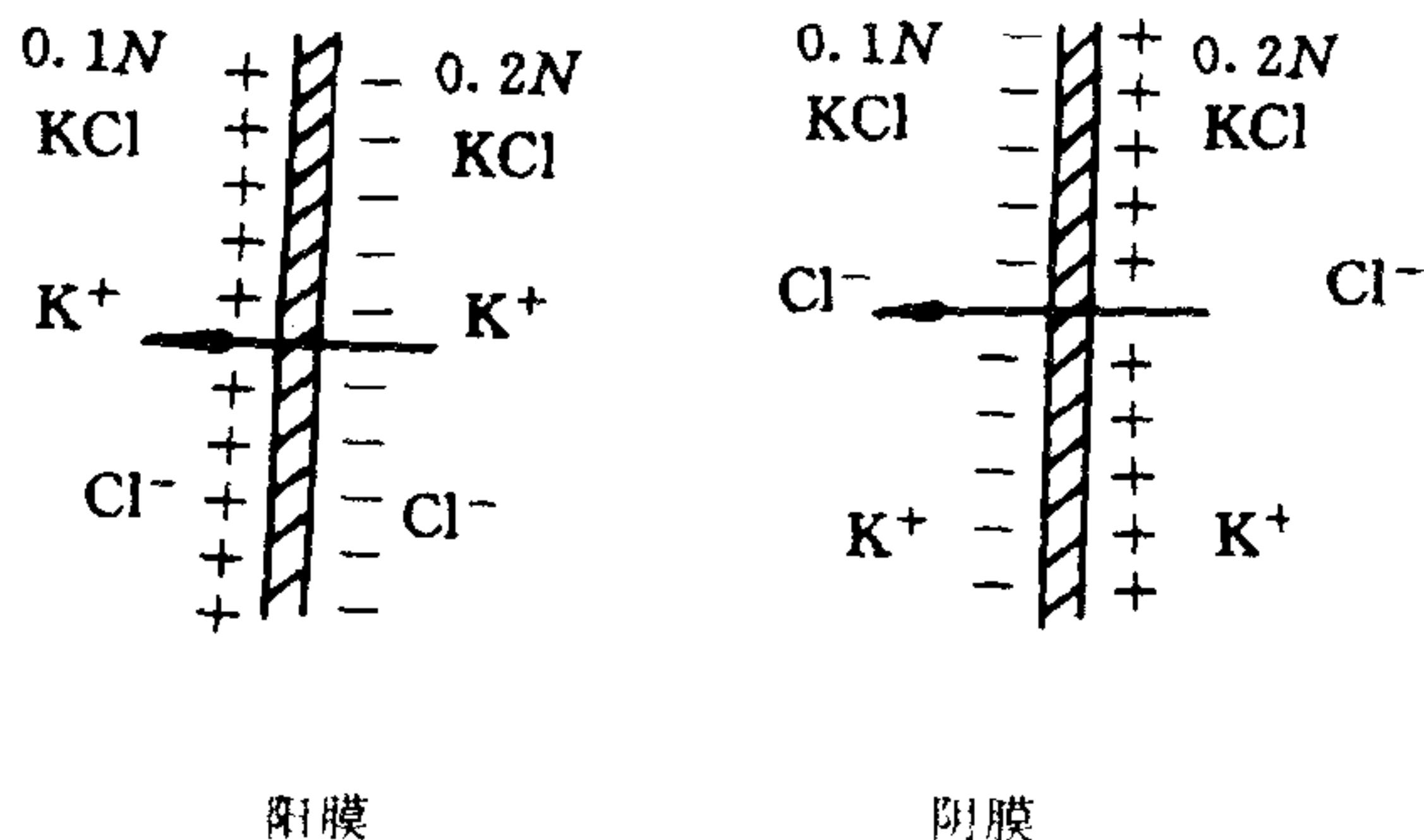


图 3-4 阴阳离子交换膜双电层电位的形成

就是说,当离子迁移达到平衡时所存在的电压,例如,将阳膜插入0.1N和0.2N的氯化钾

溶液中,由于阳膜选择阳离子通过,因此在浓度大的一边, K^+ 离子向稀的一侧迁移,使稀的一侧具有过剩的正电荷,因而带正电,浓的一侧便带负电。而阴膜的情况,则恰恰相反。这样一来,如图 3-4 所示,在膜的两侧便产生电位差。

显然,关于膜电位极性的确定,对阳膜而言,浓溶液侧为负,稀浓度侧为正;对阴膜而言,正相反,浓侧为正,稀侧为负。由此产生的膜电位,其数值可用下式表示:

$$E_m = (\bar{t}_+ - \bar{t}_-) \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_1}{a_2} \quad (3-9)$$

式中 E_m 为膜电位; \bar{t}_+ , \bar{t}_- 分别为阳离子和阴离子在膜中的迁移数; a_1 , a_2 为两种浓度电解质溶液的活度($a_1 > a_2$); z 为电解质化合价; F 为法拉第常数。若电解质是 I - I 价型,则

$$E_m = (\bar{t}_+ - \bar{t}_-) \frac{RT}{F} \ln \frac{a_1}{a_2} \quad (3-10)$$

$$\because \bar{t}_+ + \bar{t}_- = 1$$

$$\therefore E_m = (2\bar{t}_+ - 1) \frac{RT}{F} \ln \frac{a_1}{a_2} \quad (3-11)$$

若膜是具有完全选择透过性的理想阳膜,那么, $\bar{t}_- = 0$, $\bar{t}_+ = 1$ 。此时的膜电位即为理论上最大的电位,也就是能斯特可逆电位:

$$E_0 = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1} = (E_m)_{\max} \quad (3-12)$$

这时,只要两种溶液的活度或浓度已知,便可算出膜电位的最大值 E_0 。把实际电位值除以理想的膜电位值,可得到:

$$E_m/E_0 = 2\bar{t}_+ - 1 \quad (3-13)$$

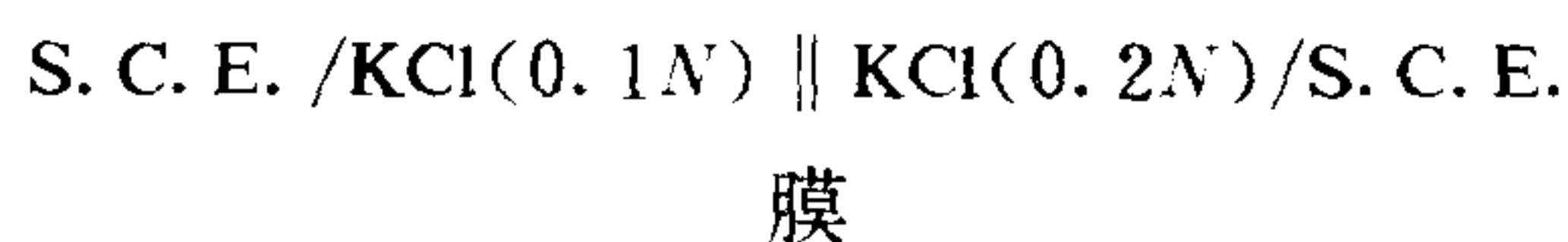
$$\bar{t}_+ = \frac{E_m + E_0}{2E_0} \quad (3-14)$$

由此可见,膜电位是反映了离子在膜内迁移行为的一项重要物理性能指标,它是膜迁移数和选择透过性的量度,迁移数和选择透过性正是通过膜电位的测定并求算得到的。

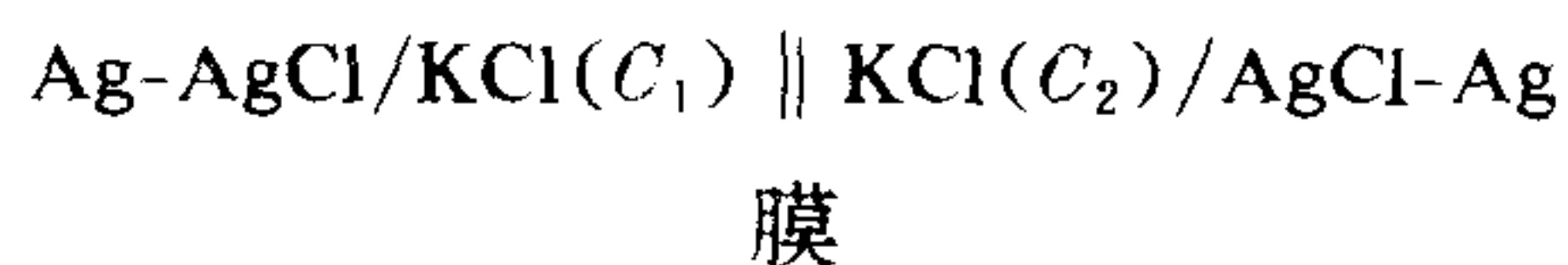
测定膜电位时,通常是使用饱和甘汞电极(S. C. E.)在 25°C 下组成如下电池中进行测量:



也可以不用盐桥,直接使甘汞电极插入电位池指定处,组成如下新电池:



如果在氯化物溶液体系中测定,也可以采用氯化银电极:



上述都是从电池的电动势及电极电位来求得膜电位。无论用哪种电极,都希望没有两极间的不对称电位,即电极电位的代数和应等于零。但在实际上,因电极有几个接触处,例如导线与电极,电极与盐桥,盐桥与溶液。在这些接触处,都会产生微小的电位差,所以必须预先测定,并予以校正。目前国内几乎都用 KCl 溶液或 NaCl 溶液进行膜电位测定,尤其 KCl 溶液更为常用,因为 K^+ 和 Cl^- 离子有相近的淌度,两侧溶液浓度比以 2:1 最适当,也有用 0.1N/0.5N 体系。当离子交换膜的主要应用对象是海水时,可采用 0.5N NaCl/2.5N NaCl 体系。

电池电动势常采用精密电位差计测定。如果输入电阻非常大,也可采用真空管电位计。但是,不能直接用伏特计来测量。因为伏特计与电池接通后,电流继续流出,电池中的浓度不断改变,因而电位也相应改变,而且电池本身还有内阻,伏特计也只能量出电动势的一部分。只有在没有电流通过时测定电位差,才是真正的电池电动势,而且只有采用补偿法测定,才可以得到比较准确的结果。电位差计的工作原理就是抵销补偿,这也正是使用电位差计测膜电位的原因。测定时,膜内的离子流动在达到稳定状态以前是随时间而变化的,但当达到稳定状态后长时间保持定值,所以应耐心等待稳定后再读数。

膜电位测定所用的电池可用图 3-5 所示结构。一般用有机玻璃制作。离子交换膜夹在中间,不同浓度的电解质溶液从两侧“1”口流入,从“2”口处流出。电极插在“3”处,并与电位计相连。接线时,应根据电位的极性正确相接。测定时需确保电池内无气泡。

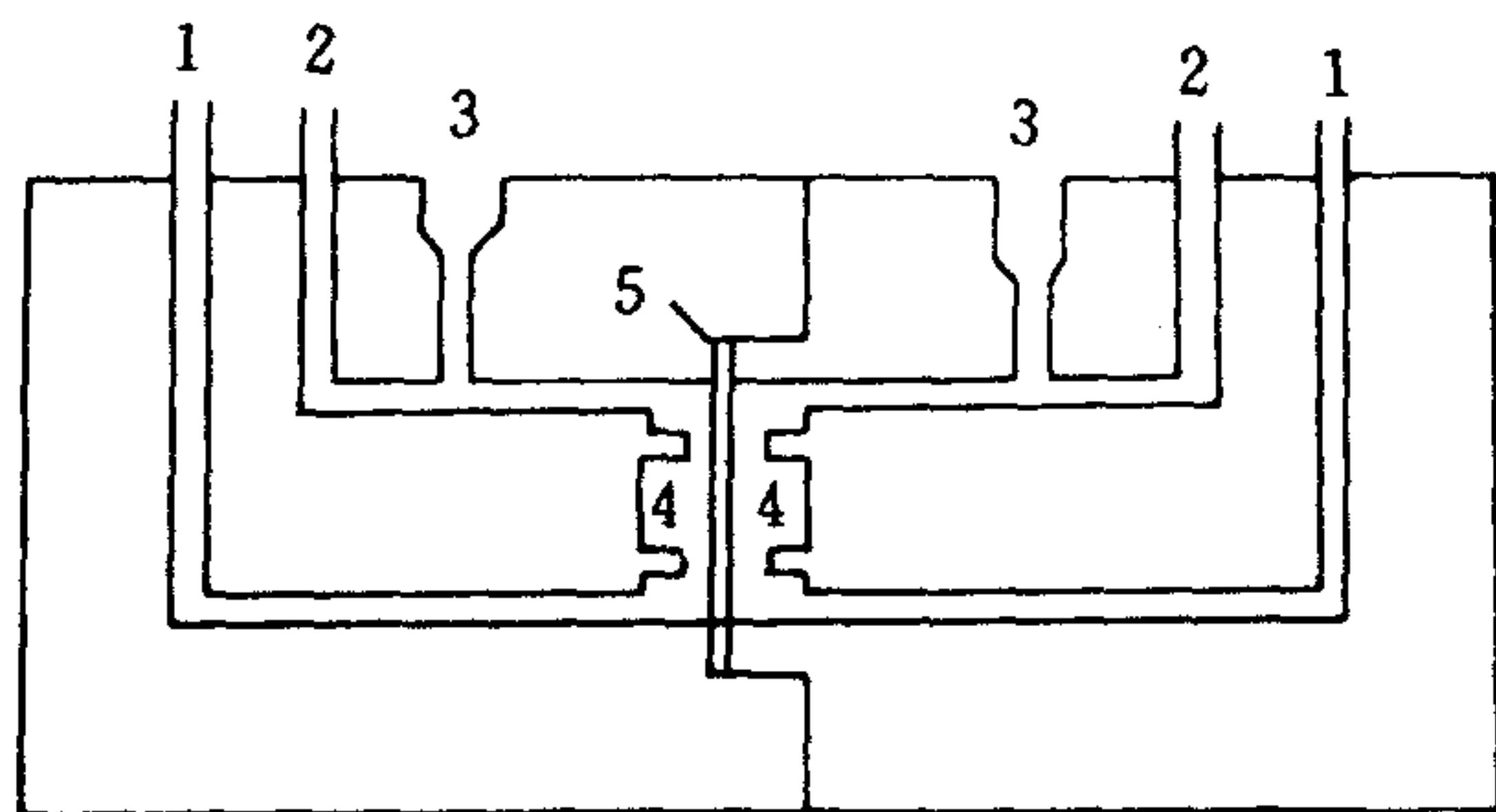


图 3-5 膜电位测定的电池结构

1. 溶液进口; 2. 溶液出口; 3. 电极插口;
4. 挡板; 5. 离子交换膜

与膜电位相关的因素很多,来自溶液浓度、电解质类型、流速和温度等方面的变化,都直接影响膜电位测定的结果。

1. 膜外溶液浓度对膜电位的影响

根据唐南平衡理论,膜外溶液越浓,唐南吸附越严重,选择透过性将有明显降低。实验结果也正是如此。若固定 C_1 为 0.1N KCl 溶液,而使 C_2 的 KCl 溶液浓度逐渐增加,结果表明,电位测定值随之下降,这是因为唐南离子渗入的浓度增加之故。同时由于浓度增加,使得浓差扩散变得越来越严重,直接干扰甚至抵销部分膜固有的电位值。除非作海水浓缩或淡化应用的情况,一般通用膜的电位测定,建议采用 0.1N KCl/0.2N KCl 浓度体系,即使提高溶液浓度,也应该维持 $C_1 : C_2 = 1 : 2$ 的比值。因为实验过程还同时发现,浓度比越高,平衡时间越长,而且测定值越不稳定,重现性差。所以采用较低的浓度以及浓差比值较为有利和方便。

从浓度对电位影响的关系可知,在电渗析的工艺中,采取分级脱盐的设计,有利于提高

膜的选择透过性,如果浓缩系统与脱盐系统浓差过大,电流效率将明显下降。

因为浓度对电位影响如此微妙,因此,在测试时必须注意:

①测试前的离子交换膜,需与电导测试的要求一样,应作严格的预处理。同时,要在待测液中进行充分转型和平衡。电位测试膜可放在浓度为 C_1 和 C_2 两个溶液的平均浓度的溶液

中处理。

②测试过程应保证 C_1 和 C_2 两种溶液流速的均匀,以避免压差扩散而改变浓差比值和溶液的浓度。

③任何时候应保证始终有膜夹在电位池中,特别是在启放溶液时,要做到先检查,后放液,避免 C_1 和 C_2 两种不同浓度混流一起,使原浓度发生变化。此外,还要注意经常对两种溶液进行标定检查,并及时调整。因为测量过程正是离子迁移的过程,即使不犯把溶液相混的错误,浓度的改变也是不可避免的。

2. 温度对膜电位测定的影响

提高温度,可减少溶液粘度,增加离子淌度和迁移速度。所以温度对膜电位的影响当然很大,它们之间的关系几乎是线性的。特别是均相膜更是这样。这和电导情况相似,对温度影响十分敏感,总随温度的升高而增加,只是异相膜不及均相膜那样显著,可能因为异相膜存在惰性粘合剂的缘故而且它具有较大的溶胀性,随着温度的升高使尺寸趋于更不稳定,孔隙度也随之变大,这样就提供了同名离子具有更多闯入的机会。所以,膜电位不能不受影响。

3. 流速对膜电位测定的影响

这里需要讨论的问题有两个:第一, C_1 和 C_2 两溶液等速的前提下,改变流速大小对膜电位值的影响。实验表明,电位测定值随流速加快而增大。主要原因的解释可以认为,增大流速等于在膜两侧溶液中加入搅拌装置,这样可使溶液的浓度梯度均一,减薄甚至消除滞流层,从而避免或减少水的分解和极化的产生。降低流速等于停止搅拌,容易产生水分解和极化现象,电位就将随时间延长而减小。为什么在电渗析过程中,十分强调流速参数,道理之一就在于此。第二,如果 C_1 和 C_2 两溶液流速不等对膜电位的影响。由于导致膜电位值变化的主要因素在于浓度极化和浓差扩散,由此看来,当稀溶液的流速大于浓溶液的流速时,电位值改变不大。反之,当浓溶液流速大于稀溶液时,电位值将有明显变化,而且随时间延长不断降低。

既然流速的大小都对膜电位值产生影响,那么测定过程应该控制适当的流速,不可过小,也不必过大。流速选择的原则是:应使溶液有最佳流动状态,能够成湍流搅动,避免发生浓差极化。为此建议选用 8—10L/h 的速度范围较好,在此条件下,一般可满足上述要求。这里需要注意,希望形成湍流效果,但不得产生有气泡。否则,同导体测定一样,会影响结果的准确性,而且始终处于不稳定状态。

4. 电解质类型对电位测定值的影响

选用不同类型电解质,膜电位测定结果往往也有很大不同。显然,使用强电解质总比弱电解质具有更高的电位值。对于不同阳离子或不同阴离子的等价电解质,离子在水溶液中迁移数越大,该电解质就有越高的电位测定值,例如 KCl 和 KOH,是具有相同阳离子的 I 价型

强电解质,它们组成的 K^+ 离子在水溶液中的迁移数分别为 0.50 和 0.26。实验表明,在 KCl 体系中的膜电位有最高的测定值。还有,不同价数的离子溶液,膜电位测定值也是不一样的。总之,通常对立离子和固定离子之间的相互作用如没有显著的不同,那么,在自由溶液中淌度较大的对立离子所处体系中,其膜电位较大。值得注意,同一种离子,由于存在形式的不断变化,所测定的电位值也不尽相同。

5. 水的电渗迁移对膜电位的影响

上面谈到,由于唐南平衡引起相同离子向膜内迁移,使膜电位与理想电位有差距。除此之外,水的电渗迁移的影响也必须加以充分考虑。正是由于它的存在,实测膜电位往往比真正膜电位低。特别是当膜的含水量较高,膜外溶液较稀的情况下,水的电渗量增大,测得的膜电位值比实际值差距更大。

根据上述讨论可知,不同条件下测得的膜电位值是不一样的。例如,膜的两侧溶液的浓度即使相同,但如果温度不同也会产生膜电位。还有,如果两侧溶液流速和搅拌速度不一样,也将产生膜电位。如此等等。因此为了比较和评价不同离子交换膜的电位性能,必须规定并注明该电位值是在什么温度、电解质以及浓度条件下测定出来的。

在这里,我们已经讨论了膜电位测定值的外界影响因素。但是影响膜电位大小的主要因素还是内因。一般说来,提高膜的交联度,减少含水量,增大交换容量都有利于提高膜的电位值。膜电位与迁移数和选择透过性是一致的。如果膜的选择透过性良好,即使流速降低,停止搅拌,电位测定值也无显著下降,但对交联度低的膜,特别是多孔惰性的渗透膜,因为完全依靠溶液中的离子渗入膜内来负载电流,流速降低,本来已较小的电位值就变得更小。如果处于完全无搅拌状态,电位很快降落到定值。

五、迁 移 数

我们知道,电解质溶液中各种离子的迁移数有如下关系:

$$t_i = \frac{Q_i}{Q} = \frac{I_i}{I} = \frac{n_i z_i u_i}{\sum n_i z_i u_i} \quad (3-15)$$

同样地,离子在膜内的迁移数也有这样的关系:

$$\bar{t}_i = \frac{z_i \bar{l}_i \bar{C}_i}{\sum z_i \bar{l}_i \bar{C}_i} \quad (3-16)$$

式中, z, \bar{l}, \bar{C} 分别为离子的价数、离子在膜中的淌度和膜中的浓度。

从上述式中,我们可对迁移数作出这样的定义:在溶液里,特定离子所运载的电量对全部离子运载总电量数的比率,称作迁移数。对于离子交换膜,也可以说,迁移数即为某一种离子在膜内独立迁移量与全部离子在膜内迁移总量的比值。关于迁移量,也可用离子迁移所携带的电量来表示。两种比值都是一致的。例如,在阳膜和氯化钠溶液这一体系中, Na^+ 和 Cl^- 离子各自的迁移数可表示为:

$$\begin{cases} t_{\text{Na}^+} = \bar{C}_{\text{Na}^+} / (\bar{C}_{\text{Na}^+} + \bar{C}_{\text{Cl}^-}) \end{cases} \quad (3-17)$$

$$\begin{cases} t_{\text{Cl}^-} = \bar{C}_{\text{Cl}^-} / (\bar{C}_{\text{Na}^+} + \bar{C}_{\text{Cl}^-}) \end{cases} \quad (3-18)$$

$$\begin{cases} t_{\text{Na}^+} = Q_{\text{Na}^+} / (Q_{\text{Na}^+} + Q_{\text{Cl}^-}) \end{cases} \quad (3-19)$$

$$\begin{cases} t_{\text{Cl}^-} = Q_{\text{Cl}^-} / (Q_{\text{Na}^+} + Q_{\text{Cl}^-}) \end{cases} \quad (3-20)$$

式中, \bar{C}_{Na^+} , \bar{C}_{Cl^-} , Q_{Na^+} , Q_{Cl^-} 分别为 Na^+ 和 Cl^- 离子在膜内的浓度和负载的电量。因为在同一膜内, 阴阳离子迁移数之和为 1, 所以又有:

$$\begin{cases} t_{\text{Na}^+} = 1 - t_{\text{Cl}^-} \end{cases} \quad (3-21)$$

$$\begin{cases} t_{\text{Cl}^-} = 1 - t_{\text{Na}^+} \end{cases} \quad (3-22)$$

迁移数是反映膜选择透过性的物理量, 它的大小直接决定膜选择透过性的高低。而迁移数是通过测定膜电位后, 再经下述公式(3-14)计算求得。

在介绍膜电位内容时已指出, 在理想膜状态下理论电位值(E_0)和实测膜电位(E_m)相比有以下关系:

$$E_m/E_0 = 2t_+ - 1 \quad (3-13)$$

$$t_{\pm} = \frac{E_m + E_0}{2E_0} \quad (3-14)$$

这里 E_0 可从能斯特可逆电位公式求得:

$$E_0 = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (3-12)$$

现举例计算如下:

【例 1】设在 0.1N/0.2N KCl 溶液体系中, 测得阳膜和阴膜的电位值分别为 15.6 和 -15.3mV, 求阳膜和阴膜的迁移数各为多少?

【解】第一步, 先求出阳膜和阴膜在此 KCl 体系中的理想电位 E_0 , 根据化学手册找出 0.1N 和 0.2N KCl 溶液的活度分别是: 0.769 和 0.719, 代入公式便得:

$$\begin{aligned} E_0^{\text{阳}} &= \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1} \\ &= 0.0592 \times \frac{0.2 \times 0.719}{0.1 \times 0.769} = 16.1(\text{mV}) \end{aligned}$$

$$E_0^{\text{阴}} = -\frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1} = -16.1(\text{mV})$$

第二步, 求阳、阴膜迁移数

$$\bar{t}_+ = (E_m + E_0)/2E_0 = \frac{15.6 + 16.1}{2 \times 16.1} = 0.984$$

$$\bar{t}_- = (E_m + E_0)/2E_0 = \frac{-(15.3 + 16.1)}{-2 \times 16.1} = 0.976$$

由上可知, 迁移数是由电位测定值所决定。膜的电位越高, 迁移数越大, 独立离子所负载电量越多, 则选择透过性越好。决定和影响膜电位值的膜内因素以及外界因素全部适用于迁移数的情况。

需要指出,从膜电位测定求得的迁移数,只着重于离子的迁移,没有考虑到水的迁移。事实上,正像作者在前面关于膜电位与水电渗的讨论中已指出的那样,由于水电渗的必然存在,往往导致实测电位低于实际电位。因此,所求迁移数只相当于希托夫迁移数,比实际迁移数低,通常称之为表观迁移数或静态迁移数。当然,通常为了简便起见,比较由膜电位测定而求得的表观迁移数就能够判断离子交换膜的性能。但是,当离子交换膜应用于电渗析时,作为推算其电流效率或得到溶液的浓度等的基础,必须依据实际电泳时的迁移数。一般来说,通电时随着膜内相对离子的移动,同时发生相对离子的水合作用及伴随有液流的移动,此时若以膜的基体为准,则相对离子的速度好象被加快了。另一方面由于非相对离子与这样的液流呈逆方向移动,所以表观上是减低了它的速度。正是这样的原因,所以表观迁移数往往低于真正迁移数。在 $0.1N/0.2N$ KCl 的 1-1 价型电解质的情况下,真实迁移数(\bar{t}_i)和膜电位有如下关系:

$$E_m = (2\bar{t}_i - 1) \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1} - \bar{t}_w \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{w1}}{a_{w2}} \quad (3-23)$$

式中, \bar{t}_w , a_w 分别是水的电渗透量(mol/F)及活度。如果对上述水迁移项作校正,从膜电位求出的表观迁移数和真正迁移数就很一致了。实际上,水的电渗透量是从电泳试验求得,所以实际迁移数往往也是通过实际测定得到。

六、选择透过性

选择透过性是离子交换膜的功能所在。所以,它是一项有特征性意义的重要指标。膜的离子选择透过性是反映膜对反离子选择透过功能和程度的大小,其物理意义是指在一定条件下,反离子在膜内迁移数实际增值与理想增值,即最大增值之比,实际增值就是反离子在膜内迁移数(\bar{t}_c)与溶液中迁移数(t_c)之差。若以 Δ_t 表示,则有:

$$\Delta_t = \bar{t}_c - t_c \quad (3-24)$$

因为任何时候,反离子在膜内的迁移速度总比在溶液中迁移速度快,所以此增值永远为正。关于理想增值,它是指反离子在理想膜内的迁移数与该种离子在溶液中迁移数之差。所谓理想膜,是具有 100% 离子选择透过性的膜,其反离子的迁移数当然等于 1,这种膜实际上是不存在的,这是不符合唐南平衡理论的。所以,理想增值(Δ_0)可表示为:

$$\Delta_0 = 1 - t_c \quad (3-25)$$

由此,膜的离子选择透过性(用 P 来表示)可用如下式子表示:

$$P = \frac{\Delta_t}{\Delta_0} \times 100\% = \frac{\bar{t}_c - t_c}{1 - t_c} \times 100\% \quad (3-26)$$

如果在 KCl 溶液的体系中,阳膜和阴膜的选择透过性即为:

$$P_{阳} = \frac{\bar{t}_{K^+} - t_{K^+}}{1 - t_{K^+}} \times 100\%$$

$$P_{\text{阴}} = \frac{\bar{t}_{\text{Cl}^-} - t_{\text{Cl}^-}}{1 - t_{\text{Cl}^-}} \times 100\%$$

由上可知,选择透过性是通过膜电位测定,首先算出迁移数,然后再从迁移数经计算获得。所以,它的大小,和迁移数一样,全依赖于膜电位的测定值。膜电位越高,迁移数越大,选择透过性越好。因此,决定和影响膜电位值的膜内因素以及外界因素也全部适用于迁移数和膜电位的情况。

关于选择透过性的计算,现仍举迁移数一节中的原例求算。

【例2】设在 0.1N/0.2N KCl 溶液体系中,测得阳膜和阴膜的电位值分别为 15.6mV 和 15.3mV,求阳膜和阴膜的选择透过性各为多少?

【解】(1)根据上例计算已求得的迁移数

$$\text{已知: } \bar{t}_+ = 0.984$$

$$\bar{t}_- = 0.976$$

(2)根据有关手册资料,已知 KCl 溶液在 0.15N 时, K^+ 离子迁移数为 0.490,则 Cl^- 离子迁移数为:

$$1 - 0.490 = 0.510$$

(3)代入选择透过性公式

$$P_{\text{阳膜}} = \frac{\bar{t}_+ - t_+}{1 - t_+} \times 100\% = \frac{0.984 - 0.490}{1 - 0.490} \times 100\% = 96.9\%$$

$$P_{\text{阴膜}} = \frac{\bar{t}_{\text{Cl}^-} - t_{\text{Cl}^-}}{1 - t_{\text{Cl}^-}} \times 100\% = \frac{0.976 - 0.510}{1 - 0.510} \times 100\% = 95.1\%$$

以上所述,是指不同电荷符号异种离子间的选择透过性,这是对离子交换膜最重要而又最根本的要求。但是,正像第二章关于离子交换膜的功能及其机理中已经指出的那样,离子交换膜同时也存在同符号离子间的选择透过性。若有数种电荷性质相同的离子存在于电解质溶液中,而离子交换膜对它们具有相同的选择透过性,这些离子便能平等地透过膜。此时,各离子所通过量应与脱盐室中各离子浓度成正比。然而,这种膜在实际中是不存在的。事实上,离子种类不同,离子交换膜对它们的选择透过性是不一样的。这就是离子交换膜对同电荷符号异种离子间选择透过性的问题。例如,在 $\text{MgCl}_2\text{-NaCl}$ 混合液中, Mg^{2+} 和 Na^+ 离子在阳离子交换膜内电迁移数的比值一般比在自由溶液中的比值略大。由此,根据这一巧妙现象,可利用离子交换膜对同种电荷离子选择透过性的不同,使它们得以分离。这样的现象大部分可以归结于离子交换膜的性能及相对离子的种类,但关于膜结构与选择透过性之间的关系,还有许多还不甚清楚的地方,有待今后研究。

七、溶 胀 度

溶胀度是离子交换膜溶胀性(或膨胀性)的量度。它是反映膜体尺寸稳定性的一项物理指标。

溶胀性是高分子聚合物的共性,也是它们的基本特点之一。因此,离子交换膜当然也无所例外地具有不可避免的溶胀性。当离子交换膜浸入水中(或电解质溶液中)或从一种电解质溶液转向另一种电解质溶液,甚至从一种浓度的溶液移入另一种浓度的溶液中,此时将发

现膜在三维方向(面积和厚度)上发生从尺寸及至整个几何形状的变化。这种现象,就称为膜的溶胀性。溶胀现象既有物理变化,也有化学变化,是两种变化平衡的结果。

以溶胀度来量度膜的溶胀性,有线性溶胀度、厚度溶胀度、面积溶胀度和体积溶胀度。其中线性溶胀度和面积溶胀度与电渗析过程关系最为密切。溶胀度通常是以测试条件下尺寸的变化值与测试前原尺寸值的百分比值来表示。例如:

线性溶胀度:

$$E_L = \Delta L / L_0 \times 100\% \quad (\Delta L = L - L_0) \quad (3-27)$$

或

$$E_w = \Delta W / W_0 \times 100\% \quad (\Delta W = W - W_0) \quad (3-28)$$

面积溶胀度:

$$E_s = \Delta S / S_0 \times 100\% \quad (S_0 = L_0 \times W_0 \quad \Delta S = S - S_0) \quad (3-29)$$

这里, E 为溶胀度; L_0, W_0, S_0 分别为测试前膜长度、宽度和面积的原尺寸; $\Delta L, \Delta W, \Delta S$ 分别为长度、宽度和面积测试前后的尺寸变化值。因为尺寸变化值可正也可负,所以溶胀度也可正,也可负。正表示膜膨胀,负表示膜收缩。

膜的溶胀度主要决定于成膜的高分子材料和膜体结构,与其他膜性能也有密切关系。一般说来,聚烯烃及其衍生物的膜材比工程塑料具有更大的溶胀性。增加交联结构的程度,可使高分子链的伸长受抑制,有利降低膜的溶胀性。离子交换膜的活性基团都是亲水性很强的基团,能吸收大量的水分使膜溶胀,所以,交换基团浓度越高,交换容量越大,膜内溶胀性越大。此外,膜的干湿状态,电解质溶液的种类、浓度、pH和温度等条件均对溶胀性产生显著影响。

溶胀具有可逆性,只要使已溶胀膜消除溶胀条件,或再经必要方法的处理,一般说来它会接近原来尺寸水平,但要使尺寸复原,在电渗析过程中是困难的。

八、机械强度

膜的机械强度通常包括爆破强度和抗拉强度(或拉伸强度)的两个物理量。它是膜具有实用价值的起码条件。

爆破强度是指在膜面上所能承受来自垂直方向的最大正压力,以 1cm^2 面积上的抗压力来表示(Pa)。膜的爆破强度通常在 $0.2-1\text{MPa}$ 。

膜的爆破强度是借用测定纸张爆破强度的马伦法。测纸时下面放一橡皮,油压使橡皮鼓起再对纸施加压力。马伦法对测试膜的面积有严格的规定,它是在直径为 $30.48 \pm 0.02\text{mm}$ 的圆面积上施加压力的。如测试膜的直径较大,则较小的压力就可使膜破裂。所以,若测试膜面积大小不同,就会导致测试结果不一致。

目前不少单位将压力校正仪(或活塞式压力计)改装成爆破压力计用于测定离子交换膜的爆破压力。实验中不加橡皮油压直接施压力于膜上,这时测定国内膜样品时有三种情况:①如无网布的聚乙烯含浸膜,压力上升到爆破压力时,膜明显爆破,并有爆破声,在爆破前膜面不渗油。②有支撑网的聚乙烯异相膜,在未到爆破压力前膜面即有油渗出(俗称冒汗),这

时压力有一定停顿,过后压力又较快上升,最后爆破,如 $P-t$ 图(图 3-6)。^③有支撑网的薄均相膜,在较低压力下如 0.2MPa 即开始渗油,压力升高较慢但无停顿点,随着压力升高渗油越来越多,直到 0.4—0.5MPa 还不爆破。这是由于支撑网的作用使膜有一定强度,但膜的鼓起使树脂与树脂间或树脂与网布间产生了肉眼见不到的微隙,使油在其中渗出。

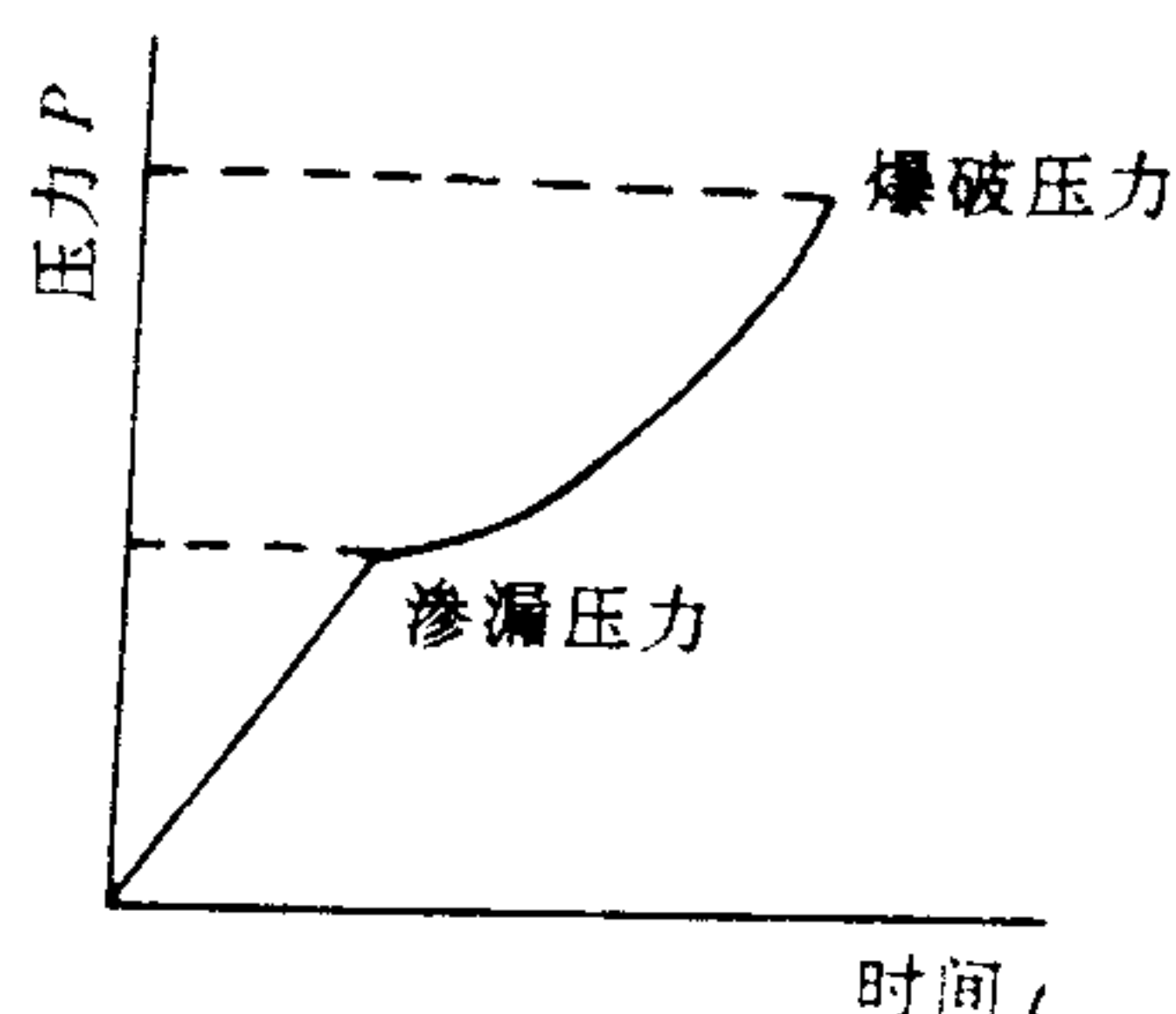


图 3-6 $P-t$ 图

一般膜爆破压力大于 0.2MPa 已足以满足使用中对强度的要求。当膜还未爆破前却发现液体渗漏现象,所以从使用角度看,把开始渗液的压力作为膜性能的指标比用爆破压力似乎更好,因为在这个压力下电解液开始穿过膜,如浓室液体向淡室渗漏则降低脱盐效果,而爆破压力往往取决于支撑网的强度,而有的膜有低漏液压力和高爆破压力的矛盾。

对于异相膜,有时测定爆破压力后,取下膜样发现膜与网有脱开现象,通过测量和观察可了解膜与网布粘合的牢固程度。

抗拉强度是指膜所能承受来自平行方向的最高拉力,也是膜被撕裂时所需要的最低拉力,一般也以 1cm^2 面积上的拉力来表示(Pa),可用纸张拉伸机等设备测定。膜的抗拉强度通常应为 0.2—0.3MPa 之间。

测定机械强度时,应注意以下三方面:①阳膜应为 Na^+ 型,阴膜应为 Cl^- 型,而且还应在蒸馏水中平衡 24h 以上才能用于测试;②测定操作要迅速,防止膜样品干燥使强度下降,导致误差;③流体压力和机械拉力的增速应均匀。

膜内机械强度主要决定于膜体结构,增加交联度有利于提高爆破和抗拉强度,但是,交联度的增加是有限度的。否则,膜会失去柔性变得很脆,而无法使用。交换容量和含水量也会对膜强度产生影响。为了增加膜强度,除了适当地改善交联结构以外,配以增强材料是一个积极的措施。但是,必须选择匹配的纤维织物,保证树脂与增强材料之间的牢固结合。

九、厚度

厚度作为一个性能指标值,是因为膜厚度与其他性能均有十分密切的关系,如交换容量、含水量、选择透过性、机械强度随厚度增加将有相应的提高,但导电性能却随之降低。在评价和比较离子交换膜性能,或选用膜时,它是一个不可缺少的参数依据。为了减少电阻,降低电渗析过程的电耗,只要不影响膜的机械强度,并且保证电渗析组装时不发生渗漏,离子交换膜应以薄为好。目前,异相膜和半均相膜的厚度在 0.4—0.7mm 之间;均相膜在 0.2—0.5mm 之间,最薄可达 0.10—0.15mm。

厚度习惯以 mm 为单位,可用测厚仪、螺旋测径器,或千分卡测定。测定前,先将样品膜

转成 Na^+ 型(阳膜)或 Cl^- 型(阴膜),并平衡于蒸馏水中(如与分析膜电导同时进行测厚,可直接放于待测浓度的 NaCl 溶液里,用同一张膜,测电导后测厚度)。测量时取出膜样品,用滤纸吸去表面吸附水,即可使用上述仪器测定。考虑膜厚度可能有不均匀性,所以至少应取四个不同位置重复测量,然后取平均值。

第三节 改进的膜电阻和膜电位测试方法

一、改进的膜电阻测试方法

近几年我们建立了新的膜电阻测试方法^[8],不用电导池,而用膜电阻电导电极测试膜的电阻。

电导电极由装有两块有机玻璃夹板组成,夹板上有特制的可逆 $\text{Ag}-\text{AgCl}$ 电极,测定时将膜放在两层尼龙布间,一起夹于电导电极中。

把电导电极看成如图 3-7b 所示的等效电路。 R_1 和 R_4 是 $\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Cl} + e$ 或 $\text{H}^+ + e \rightleftharpoons \text{H}$ 反应时的反应电阻。 C_1, C_2 是电极与溶液中离子产生的双电层电容,当电极为阳极时,阴离子

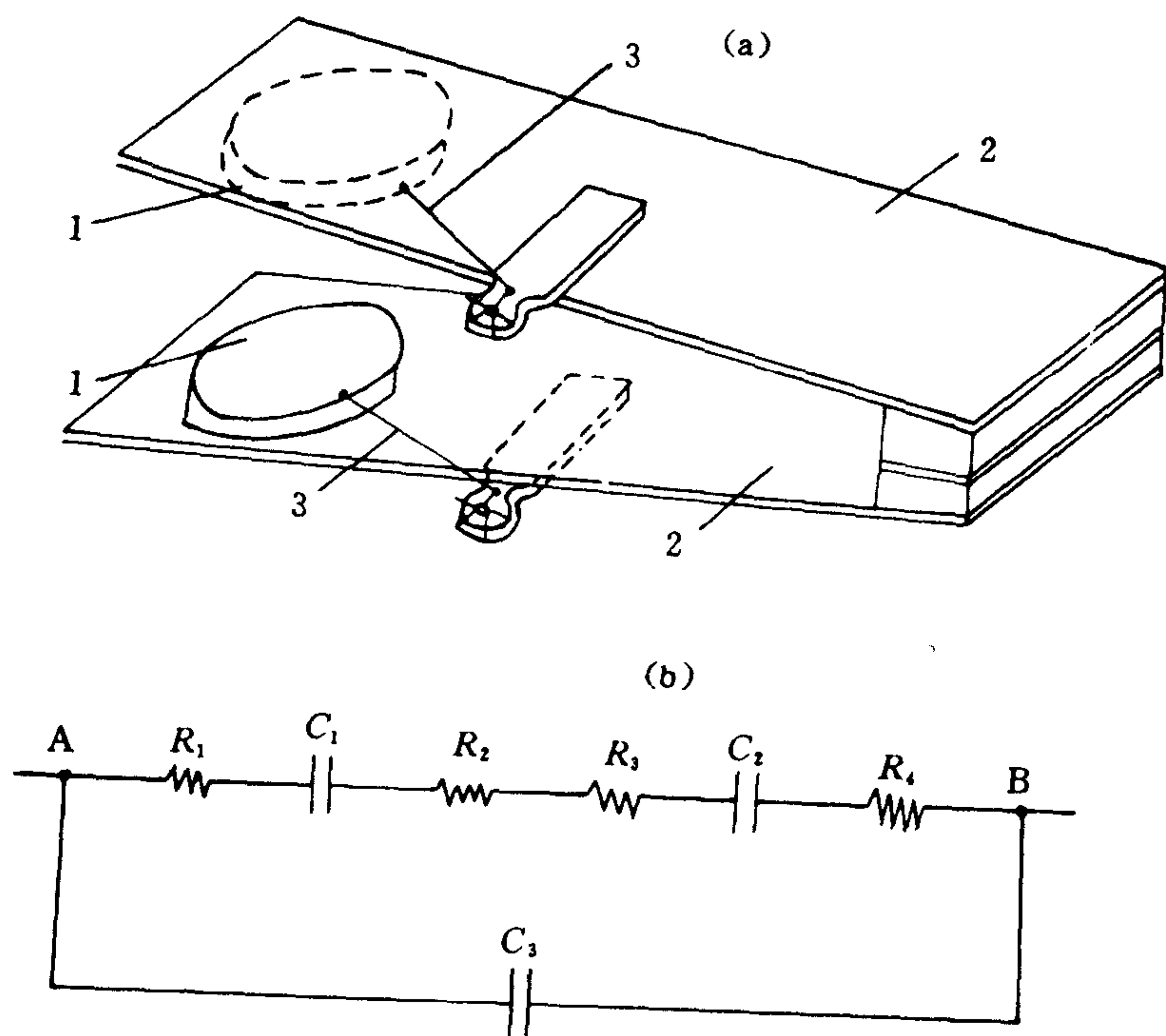


图 3-7 膜电阻测量装置(a)及等效电路图(b)

1. $\text{Ag}-\text{AgCl}$ 可逆电极; 2. 有机玻璃夹板; 3. 电极引线

云集在电极表面,相反电压时,阳离子云集在电极表面,这时产生一个电容。 R_2 为溶液电阻(电流经尼龙布时的电阻), R_3 为待测的膜电阻, C_3 为两电极间的电容。当电极仅夹尼龙布时,A,B 两点测得的是无 R_3 时的阻抗;夹以膜后测得包括 R_3 时的阻抗,两者之差为 R_3 值。因 R_1, R_4, C_1, C_2 对同一溶液来说是常数,当用同一块尼龙布时, R_2 也是常数。

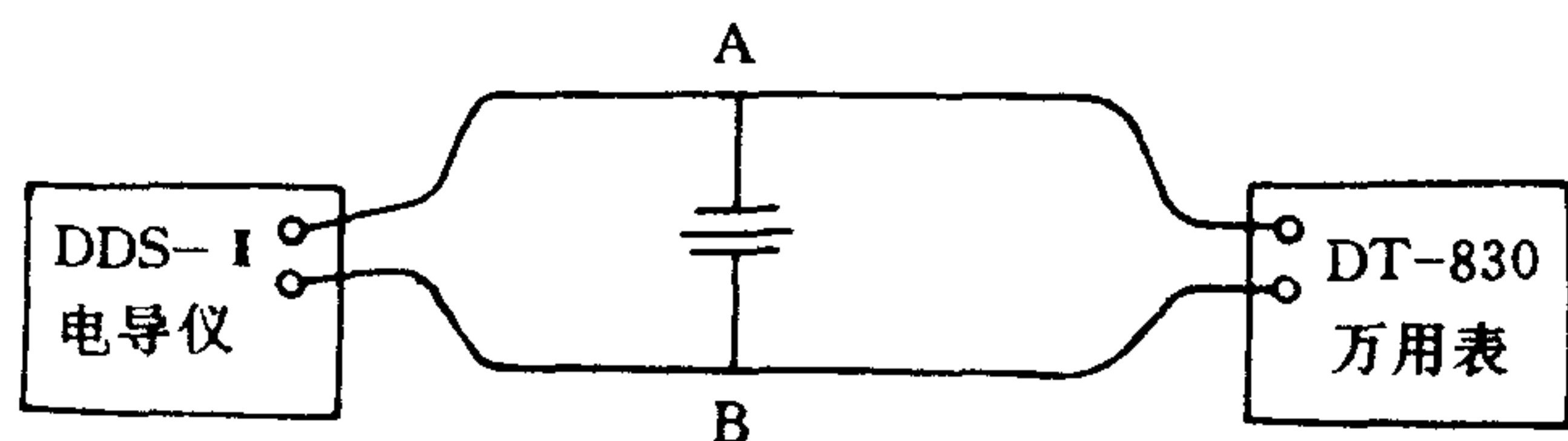


图 3-8 膜电阻测量线路示意图

测定时,膜电极与 DDS-II 型电导仪相联,由于它只能测大于 100Ω 的电阻,而膜电导电极的总电阻值很低,不能直接从电导仪测出。现利用电导仪振荡器发出 1000 或 50Hz 的输出电信号,其振幅不随电阻而变化。电导仪的旋钮置“校正”档,量程开关用 $(\times 10^4)$ 档;电导电极 AB 两点与 DT-830 型数字万用表相接。从万用表读取电压值,量程用 200mV 交流档(若膜电阻太大,可用 2V 档)。测量线路如图 3-8 所示。

测试前,作出不同电阻时的 $V-R$ 曲线,得一直线,据欧姆定律 $V=IR$,其斜率即为 DDS-II 型电导仪提供的电信号振幅值(电流 I 值)。不同电阻时的 $V-R$ 曲线如图 3-9。

测定手续如下:经预处理的待测膜剪成大于电极的方形(约 $4.5 \times 4.5\text{cm}$),和尼龙(或涤纶)布、膜电导电极一起浸于 0.1NNaCl 溶液中平衡。测量时,取出尼龙布紧贴于两电极间,两层尼龙布间夹待测膜(注意两者间不能有气泡),用文具夹夹紧电极夹板,将电极竖起或稍甩一下,以除去多余的电解液,电极、尼龙布及膜间的电解液靠毛细张力保持适量。从数字

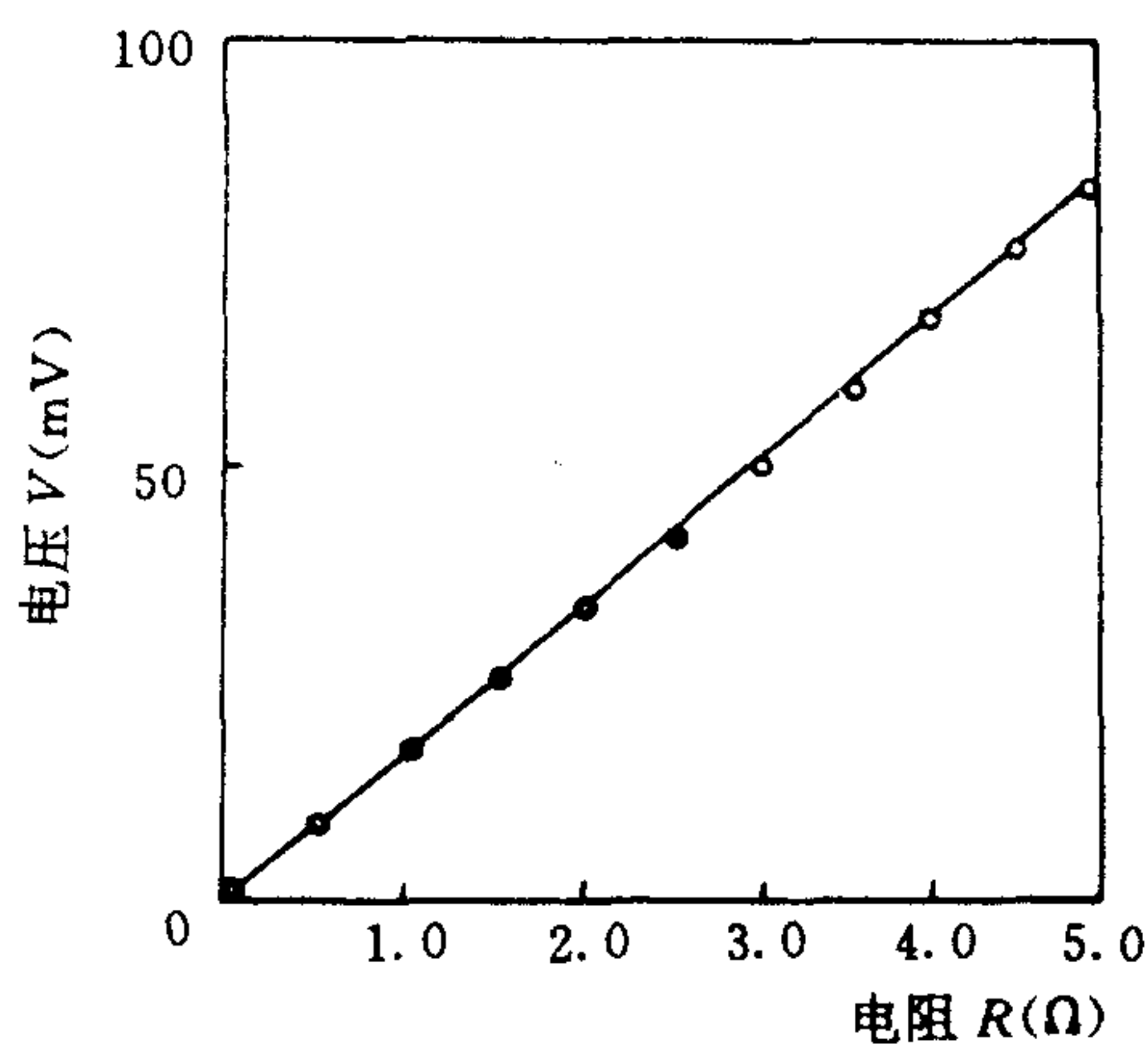


图 3-9 标准电阻校正曲线

万用表读得电压值,从图 3-9 的 $V-R$ 曲线上查得其电阻值。若不夹膜(仅有尼龙布)时测得的电阻值为 R_A ,夹膜后测得的电阻值为 R_B ,两次相减($R_B - R_A$)得膜的净电阻值 R 。因电导电极的 AgCl 电极是直径为 3.5cm 的圆片,所以通电面积为 9.6cm^2 。测得的膜电阻乘以 9.6cm^2 ,即为膜面电阻率,单位是 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。

实际使用时由 $V-R$ 曲线求得斜率,斜率与 9.6 的乘积作为仪器常数,每次只要从 DT-830 型万用表上分别读得有膜和无膜时的交流 mV 值,其差值乘以仪器常数即为膜的面电阻率。

电极不用时浸于盛有 0.1N NaCl 溶液的带盖广口瓶中保存,以防液体挥发。

用膜电阻电导电极代替一般使用的电导池测试膜的电阻有以下优点:

①采用可逆的 Ag-AgCl 电极作为通电电极。特制 Ag-AgCl 电极,其反应面积大,通电时发生 $\text{AgCl} + e \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$ 反应,反应充分可逆,稍通过电流也不极化,因此,把极化所引起的误差降到最低。

②两层尼龙布和待测膜夹紧于两极间,缩短了电极间的距离,减少了误差。在一般膜电阻测定槽中用 0.1N NaCl 溶液,其电阻高达 100—200 Ω ,膜面电阻在 10 Ω 左右或只有几个欧姆。两个大数值项相减而得的小数值项误差就大。一般测量系统仅两位有效数字,第三位数为估计值。而膜电阻数值经常在第三位上变化,两个估计值相减所得之差的误差就更大。为降低空白电阻值,设法尽量压缩电极间的距离,故用尼龙布夹于电极间。若不放置尼龙布,电极直接与待测膜接触,则图 3-7 等效电路中电极反应电阻 R_1 和 R_4 无法抵销,使得测量电阻偏大。经计算和实验证明,缩短了距离,等效电路中 C_3 的并联电容几乎对电阻测定无影响,尼龙布对电流的屏蔽效应并不明显。

③用文具夹把装有测定电极的两片夹板压紧,这样每次施力相等,又不把膜过分压缩,而且使尼龙布和待测膜紧密与电极相贴,所以重复性好。因为测定膜有弹性,若用螺栓可把膜压得很薄。如聚乙烯异相膜吸饱 NaCl 溶液膜厚 0.54—0.58mm,稍用力夹紧膜厚度为 0.45—0.47mm,若再用力旋紧,膜还可以压得更薄。螺栓夹得紧与松影响测定槽电极间的距离,其差值近于 0.1mm。NaCl 溶液电阻率约为 80 $\Omega \cdot \text{cm}^2$,电极间距离相差 0.1mm,膜面电阻值可相差 0.8—0.9 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。

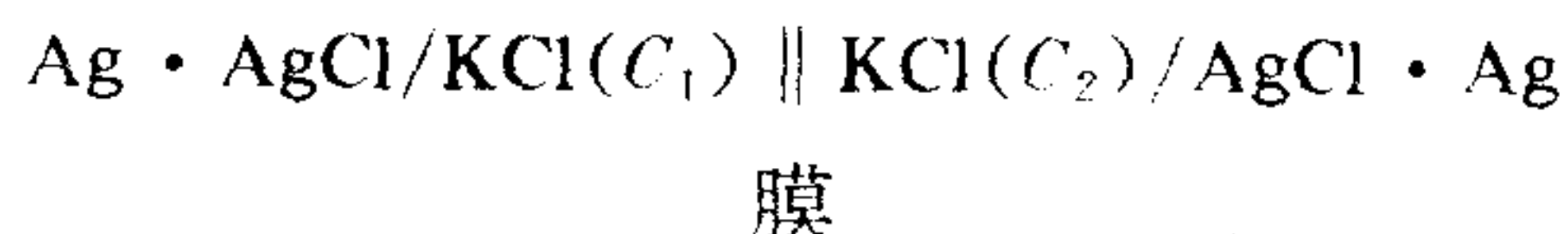
由于作了上述改进,所以膜电阻的测定数据重复性好,且简便、快速。

此法已在一些制膜工厂作为质量控制手段,并在某些科研单位应用。

二、改进的膜电位测试方法

上节所述膜电位测试法应用电位差计补偿法则,这一套测量装置要用精密电位计、灵敏检流计、标准电池、恒压直流电源等一整套装置。因仪器众多,相应带来的是测量手续麻烦和建立此法成本较高等问题。测量膜电位时要用两支饱和甘汞电极,它们之间电位差相差零点几毫伏是平常的事,如不注意甚至达几毫伏,且甘汞电极稍不小心通过一点电流就极化和损坏。在待测溶液与甘汞电极之间要用盐桥联接,盐桥与溶液的界面扩散电位是产生误差的原因,良好的盐桥能最大限度地降低扩散电位,但使用不当会带来较大的误差。因为扩散电位是个不定值,它与被测溶液的成分和溶液搅拌状态有关,也与电极结构和盐桥使用的历史有关。数据测量的重复性不好往往与此有关。当使用不同型号的参考电极和测量槽时,也由此引起数据的差异。故针对以上问题对测量方法作如下改进^[9]。

改进的膜电位测量方法使用特制的具有稳定电位值的 Ag-AgCl 电极,且 Ag-AgCl 电极与待测溶液同一浓度,故无接界电位,数据重复性好,对同一片膜各次测定的电位值之差不大于 0.1mV。所制得的 Ag-AgCl 电极电位稳定,使用时比甘汞电极方便,也可避免制备和保管 KCl 琼脂盐桥的麻烦。



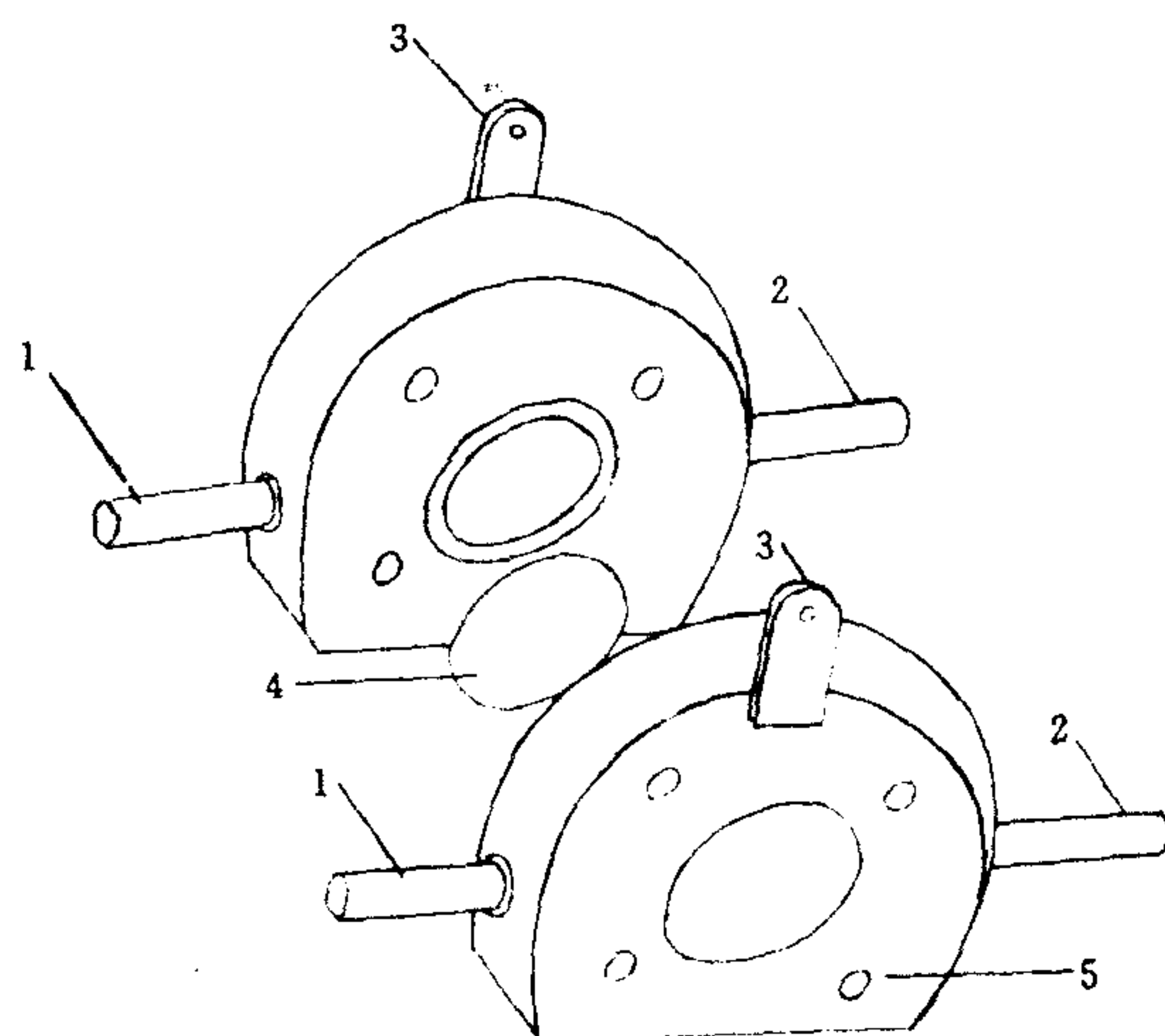


图 3-10 膜电位测量装置

1. 电解液进口； 2. 电解液出口；
3. 槽内 Ag-AgCl 电极出口引线的固定板；
4. 膜； 5. 放置夹紧螺丝的孔

由于特制的 Ag-AgCl 电极即使通过微小的电流也不影响电极电位,故可把电极接于 DT-830 数字万用表上,立即显示出电压数字读数,操作方便(用 PZ-26 型数字电压表较好。),仅用一台价格很低的 DT-830 万用表即可代替灵敏检流计、精密电位差计等装置测量电位,故经济、简便、实用。测量装置如图 3-10。

膜电位测量装置为有机玻璃制成的可分开的二室槽,每一槽内有一片自制的 AgCl 电极,平时分别把 AgCl 电极连同测量槽保存在 0.1N 和 0.2N 的 KCl 溶液中使之平衡。测定膜电位时,把预处理好的并已在 0.15N KCl 溶液中平衡过的试样膜夹于两个槽中间。AgCl 电极两端接于 DT-830 型数字万用表,量程调到直流 200mV 档。将 0.1N AgCl 电极槽内的液体进出口两端用乳胶管与两个分液漏斗相联。关闭分漏斗活塞分别倒入 0.1N 和 0.2N KCl 溶液,再打开活塞分别赶走测定槽和乳胶管内的气泡。然后把一端存有 0.1N 和 0.2N KCl 溶液的分液漏斗放于低位,反复上下使溶液在其中流动。这样电位不久即达稳定,把万用表上显示的读数记下即可,同一张膜反复装拆后其电位测定值之间的误差不大于 0.1mV。

本方法可作为实验室内快速、精确测定膜电位和迁移数的方法,而且也适合工厂作为质量检验的手段。目前已有单位在应用。

图 3-11 为用 Ag-AgCl 参考电极测量膜电位的示意图。由图所示,在膜存在的情况下,两支 Ag-AgCl 电极测出的电位值 E_E 表示为下式:

$$\begin{aligned} E_E &= E_2 + E_m - E_1 \\ &= E_2 - E_1 + \left(-\bar{t}_+ \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1} + \bar{t}_- \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1} \right) \end{aligned} \quad (3-30)$$

这里, E_2 为 0.2N KCl 的 AgCl 电极的电位;

E_1 为 0.1N KCl 的 AgCl 电极的电位;

$E_2 - E_1$ 为两支不同浓度的 Ag-AgCl 电极的电位差。

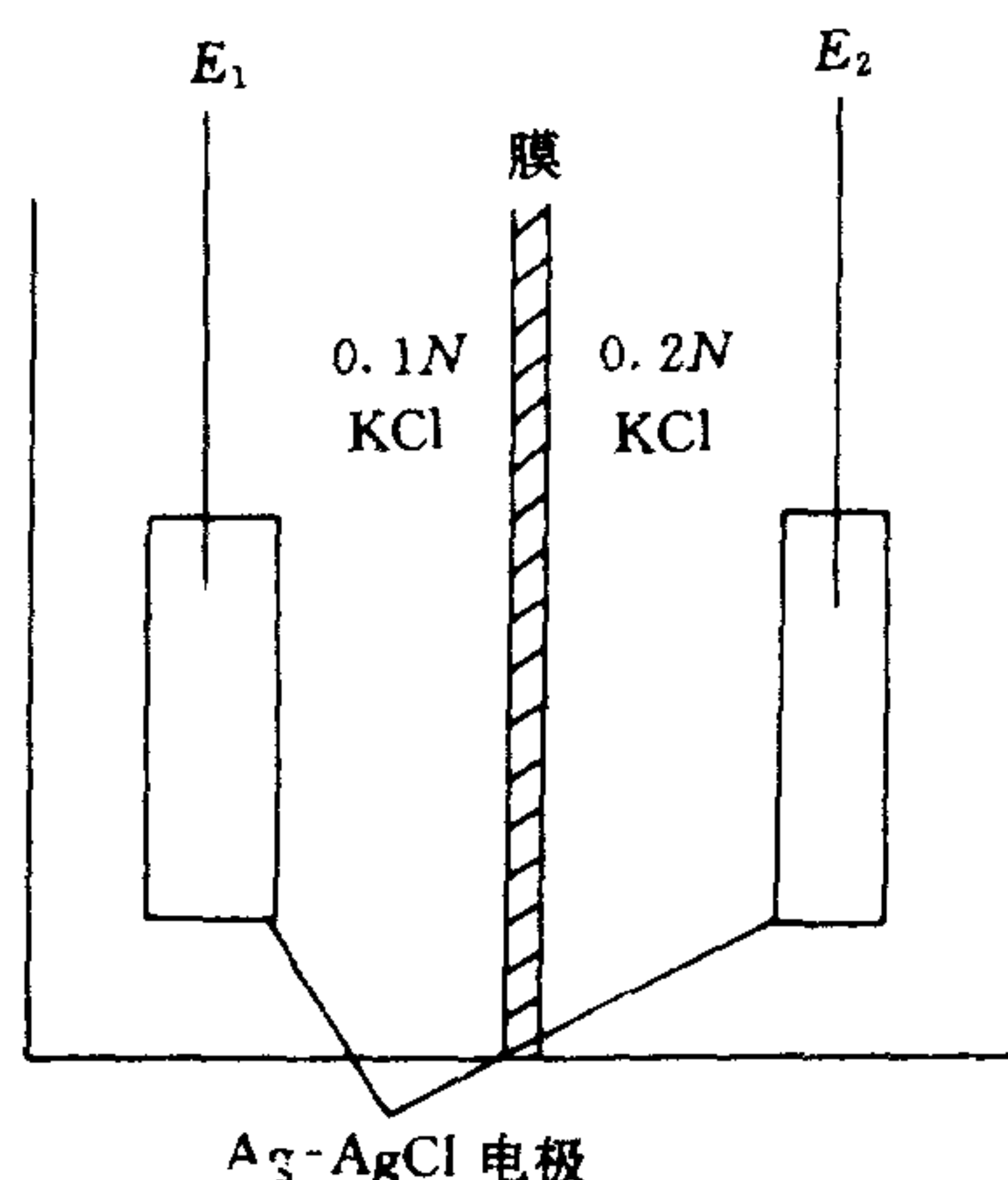


图 3-11 膜电位测量示意

当制备的两支 0.1N 和 0.2N 的 AgCl 电极电位是正确的话, 电位差即是 $E_2 - E_1$, 该值应与根据能斯特公式计算的数据一致。0.1N KCl 与 0.2N KCl 溶液的理论电势 E_0 的计算, 经查表在 25℃ 时, 0.1mol/kg KCl 溶液的活度系数 $f_2 = 0.719$, 0.2mol/kg KCl 溶液的活度系数 $f_1 = 0.769$ (这里把 0.1N 近似当作 0.1mol/kg, 0.2N 近似于 0.2mol/kg)。

$$E_0 = -K \lg \frac{0.2 \times 0.719}{0.1 \times 0.769}, \quad K = \frac{RT}{F} \times 2.303$$

计算得:

$$E_0 = | -0.01608V | \text{ 或 } 16.08\text{mV}$$

也有报道理论电位值为 16.11mV, 这个差异是因我们计算时把当量浓度近似当作摩尔浓度。但自制的两支 Ag-AgCl 电极的电位是否为此值, 要用同一支饱和甘汞电极对两电极槽进行测定检查, 这样由于甘汞电极本身的误差和接界电位引起的误差可相互抵销, 故对自制的两支 Ag-AgCl 电极电位的测量是比较准确的。具体的结果见表 3-2。

表 3-2 Ag-AgCl 电极电位理论值与实测值比较

测量次数	$ E_1 $ (mV)	$ E_2 $ (mV)	$ E_2 - E_1 $ (mV)	E_0 (mV)
第一次	43.6—43.7	27.6—27.7	16.0	16.11
第二次	43.5—43.6	27.4—27.5	16.1	16.11

由表 3-2 可知, 实测的 $|E_2 - E_1|$ 与膜的理论电位 E_0 的误差在 0.1mV 左右。 $E_2 - E_1$ 与膜的理论电位 E_0 一致:

$$E_2 - E_1 = E_0$$

在膜内, $\bar{i}_+ + \bar{i}_- = 1$, 当溶液的正负离子都是 I - I 价时, 得

$$E_{\text{总}} = -\frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1} - \bar{t}_+ \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1} + (1 - \bar{t}_+) \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1}$$

$$= -2\bar{t}_+ \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1} = 2\bar{t}_+ \cdot E_0 \quad (3-31)$$

$$\bar{t}_+ = E_{\text{总}}/2E_0 \quad (3-32)$$

同时因为

$$\bar{t}_- = 1 - \bar{t}_+$$

$$= 1 - E_{\text{总}}/2E_0 = 2E_0 - E_{\text{总}}/2E_0 \quad (3-33)$$

从公式(3-32), (3-33)可计算出膜内离子的迁移数, 不论对测定阳膜或阴膜的 \bar{t}_+ , \bar{t}_- 都可适用。

当测定的膜不知是阳膜还是阴膜时, 从测得的总电位的绝对值即可判断它是阳膜还是阴膜。当两边溶液浓度为 0.1N 和 0.2N KCl 时, 阳膜电位绝对值接近 32mV, 阴膜接近 0mV。

使用此法还有一个优点: 就是不一定非得在 25℃ 的实验条件下测定迁移数, 在无恒温条件的室内也可以测定。

把手册上查得的 0.1N 和 0.2N KCl 溶液在不同温度时的活度系数 f_1, f_2 代入公式(3-12)即可求得该温度时的 E_0 值。应用公式(3-32), (3-33), 根据该温度下测得的 $E_{\text{总}}$ 值和表 3-3 中的 E_0 值, 即可算出 \bar{t}_+, \bar{t}_- 。经我们实验证明, 对同一种膜, 在夏天或冬天测得的迁移数 \bar{t}_+, \bar{t}_- 值与在 25℃ 恒温室内测得的值几乎完全一致。

表 3-3 不同温度时的理论值 E_0

温度(℃)	0	5	10	15	20	25	30	35	40
$E_0(\text{mV})$	14.70	15.00	15.24	15.54	15.74	16.08	16.35	16.78	16.88

表 3-4 苯乙烯异相膜测定数据*

膜类	测定号	测得的 $E_{\text{总}}$ (mV)	迁移数 t_+ 或 t_-	膜电位 $E_{\text{膜}} = E_{\text{总}} - E_0$	平均 $E_{\text{总}}$ (mV)	平均 t_+ 或 t_-	平均膜电位 $E_m(\text{mV})$
阳膜	第一片	30.3	0.9404	14.2	30.6	0.95	14.5
	第二片	30.7	0.9528	14.6			
	第三片	30.7	0.9528	14.6			
阴膜	第一片	0.90	0.972	15.2	0.92	0.97	15.2
	第二片	0.95	0.970	15.2			
	第三片	0.90	0.972	15.2			

* 测定条件 25℃。

第四节 离子交换膜的传质特性参数对电渗析过程的影响

一、几种膜的传质特性参数数据

离子交换膜的传质特性参数包括迁移数 \bar{t}_+ (或 \bar{t}_-)、水的电渗系数 β 、水的浓差渗透系数 K_w 、盐的扩散系数 K 。这几项。此外还有压渗系数 L_p , 表示淡室与浓室间因压力不平衡引起的液体渗透率。这些传质特性参数是评价膜的重要指标^[10]。

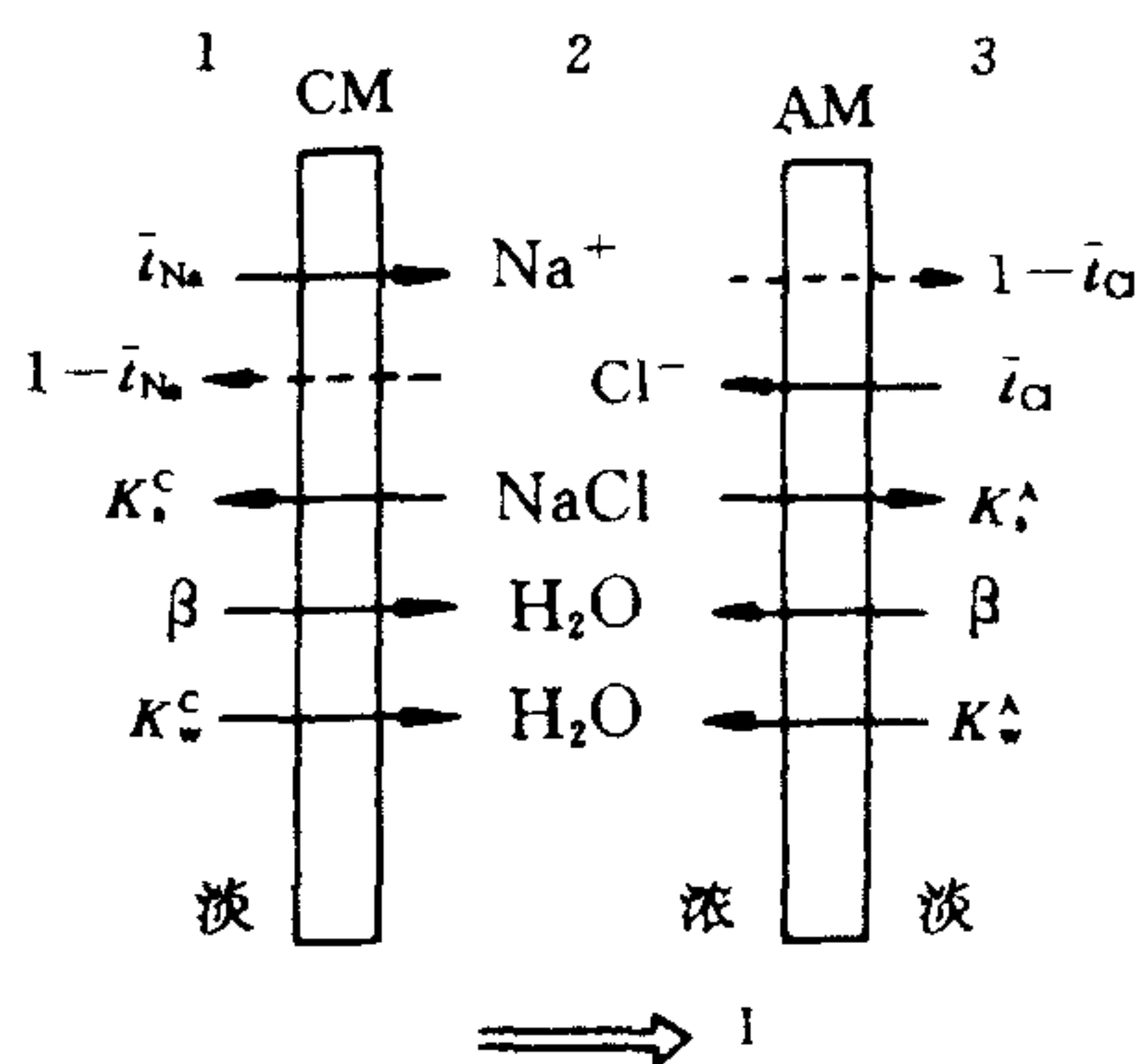


图 3-12 透过膜的传质过程

t_{Na} 阳膜离子迁移数； β 水的电渗系数；
 t_{Cl} 阴膜离子迁移数； K_s^C 阳膜盐的扩散系数；
 K_s^A 阴膜盐的扩散系数；
 K_w^C 阳膜水的渗透系数； K_w^A 阴膜水的渗透系数；

离子在电场力作用下通过膜,除电迁移外,还有其他一些传质过程,见图 3-12。传质特性参数定量地描述了各个过程的强度。

表 3-5 列出几种膜的传质特性参数数据。根据这些数据和本节以下将要提出的计算式,可对电渗析过程的电流效率、脱盐率、浓缩效果和耗电量等进行估计。

表 3-5 各种膜的传质特性参数数据^[11]

膜名牌号	t	K_s [meq/(cm ² · h · N)]	K_w [ml/(cm ² · h · N)]	β [ml/(mA · h)]
Selemion CMG	0.95	0.008	0.019	0.0035
Selemion AMG	0.98	0.005	0.009	0.0025
Selemion CMV	0.95—0.97	0.006—0.008	0.013—0.019	0.0034—0.0036
Selemion AMV	0.95—0.97	0.005—0.007	0.010—0.013	0.0028—0.0030
Selemion ASV	0.97—0.98	0.004—0.005	0.007—0.009	0.0024—0.0026
Selemion ASR *	0.991	0.00065(12℃)	0.0116(11℃)	0.0027(12.5℃)
Selemion CMR *	0.987	0.0026(12℃)	0.0129(11℃)	0.0029(14℃)
PE 3361 *	≥0.95	0.0146	0.024	0.0057
PE 3362 *	≥0.95	0.0065	0.024	0.0043

* 为国家海洋局杭州水处理中心实测。未注明者温度为 25℃。

二、 K_s 和 \bar{t} 对电流效率的影响

在阳膜中 Na^+ 的迁移数为 \bar{t}_{Na^+} , Cl^- 的迁移数为 $(1 - \bar{t}_{Na^+})$ 。阴膜中 Cl^- 的迁移数为 \bar{t}_{Cl^-} , Na^+ 的迁移数为 $(1 - \bar{t}_{Cl^-})$ 。如图 3-12,通过 96 500C 电量 Na^+ 和 Cl^- 迁入 2 室的总量是:

$$Na^+ : \bar{t}_{Na^+} - (1 - \bar{t}_{Cl^-}) = \bar{t}_{Na^+} + \bar{t}_{Cl^-} - 1$$

$$Cl^- : \bar{t}_{Cl^-} - (1 - \bar{t}_{Na^+}) = \bar{t}_{Cl^-} + \bar{t}_{Na^+} - 1$$

通过电流 I 时在 dt 时间里进入浓室的 NaCl 量为 $dm_e = (\bar{t}_{Na^+} + \bar{t}_{Cl^-} - 1) \frac{Idt}{F}$ 。又由于浓室的 NaCl 向淡室扩散,故 $dm_e = -(K_s^A \cdot \Delta C_{23} + K_s^C \cdot \Delta C_{21}) dt$ (上脚标 A, C 分别表示阴膜和阳膜),假

定 $\Delta C_{21} = \Delta C_{23} = \Delta C$ (ΔC_{21} 为隔室 2 和隔室 1 溶液的浓度差, 余类推), 则 $dm_c = -(K_s^A + K_s^C) \Delta C dt = -K_s \Delta C \cdot dt$ 总的溶质迁移量:

$$dm = dm_e + dm_c = [(\bar{t}_{Na^+} + \bar{t}_{Cl^-} - 1)I/F - K_s \Delta C]dt \quad (3-34)$$

理论上溶质的电迁移量应符合法拉第定律(这里对电渗析器的漏电流不予考虑), 即 $dm = (I/F)dt$, 此式与式(3-34)相比得电流效率 $\eta^{[12]}$:

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{[(\bar{t}_{Na^+} + \bar{t}_{Cl^-} - 1) \frac{I}{F} + K_s \Delta C] \cdot dt}{\frac{I}{F} \cdot dt} \\ &= (\bar{t}_{Na^+} + \bar{t}_{Cl^-} - 1) - K_s \Delta C \frac{F}{I} \end{aligned} \quad (3-35)$$

电流密度 I 的单位是 mA/cm^2 。 K_s 单位是 $\text{meq}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h} \cdot N)$ 。

【例 3】以海水淡化为例, 假定浓淡室浓差为 $0.5N$, 即 $\Delta C = 0.5N$ 。若平均电流密度为 $12\text{mA}/\text{cm}^2$, 阴膜的 $K_s^A = 0.005$, 阳膜的 $K_s^C = 0.006$, $\bar{t}_{Cl^-} = 0.95$, $\bar{t}_{Na^+} = 0.95$ 。

【解】利用计算式(3-35),

$$\begin{aligned} \eta &= (0.95 + 0.95 - 1) - (0.006 + 0.005) \times 0.5 \times \frac{96500}{12 \times 3600} \\ &= 0.9 - 0.012 = 0.888 \end{aligned}$$

现若有更好的膜, K_s 减少一半, 即 $K_s = 0.005$, $\eta = 0.9 - 0.006 = 0.894$, 所以 K_s 减少一半, 电流效率有所提高。

若 K_s 增加一倍, 即 $K_s = 0.022$, $\eta = 0.9 - 0.025 = 0.875$, 即 K_s 增加一倍电流效率降低, 不同种类的膜 K_s 可相差一个数量级, 其对 η 的影响是明显的。

【例 4】水的回收率对平均电流效率的影响。以 $3000\text{mg}/\text{L}$ 的苦咸水脱盐到 $500\text{mg}/\text{L}$ 水的回收率分别为 90% 和 50% , 并对用 CMV, AMV 和 PE 3361, PE 3362 的膜进行比较。

【解】如取 1L 溶液脱盐, 测得 0.9L $500\text{mg}/\text{L}$ 的脱盐溶液和 0.1L 浓度为 $25500\text{mg}/\text{L}$ 的浓缩液, 最后浓、淡溶液的浓差 ΔC 为 $25000\text{mg}/\text{L}$, 浓、淡室浓度随时间的变化见图 3-13, 在 t 时间内平均浓度差

$$\overline{\Delta C} = \frac{25000}{2} = 12500\text{mg}/\text{L}, \text{近似 } 0.215N。$$

把 CMV 膜和 AMV 膜的参数代入式(3-35), 并假定电流密度为 $6\text{mA}/\text{cm}^2$ 得:

$$\begin{aligned} \bar{\eta} &= (0.95 + 0.95 - 1) - 0.011 \times 0.215 \times \frac{96500}{6 \times 3600} \\ &= 0.9 - 0.011 = 88.9\% \end{aligned}$$

如回收率为 50% , 浓室液为 $5500\text{mg}/\text{L}$, 淡室液为 $500\text{mg}/\text{L}$, 最后浓差为 $5000\text{mg}/\text{L}$, 平均浓度差 $2500\text{mg}/\text{L}$, 近似 $0.043N$, $\bar{\eta} = 0.9 - 0.0021 = 89.8\%$ 。

若用 PE 3361 和 PE 3362 膜:

$$K_s = 0.0211$$

水的回收率为 90% 时:

$$\bar{\eta} = 0.9 - 0.0203 = 88.0\%$$

水的回收率为 50% 时:

$$\bar{\eta} = 0.9 - 0.004 = 89.6\%$$

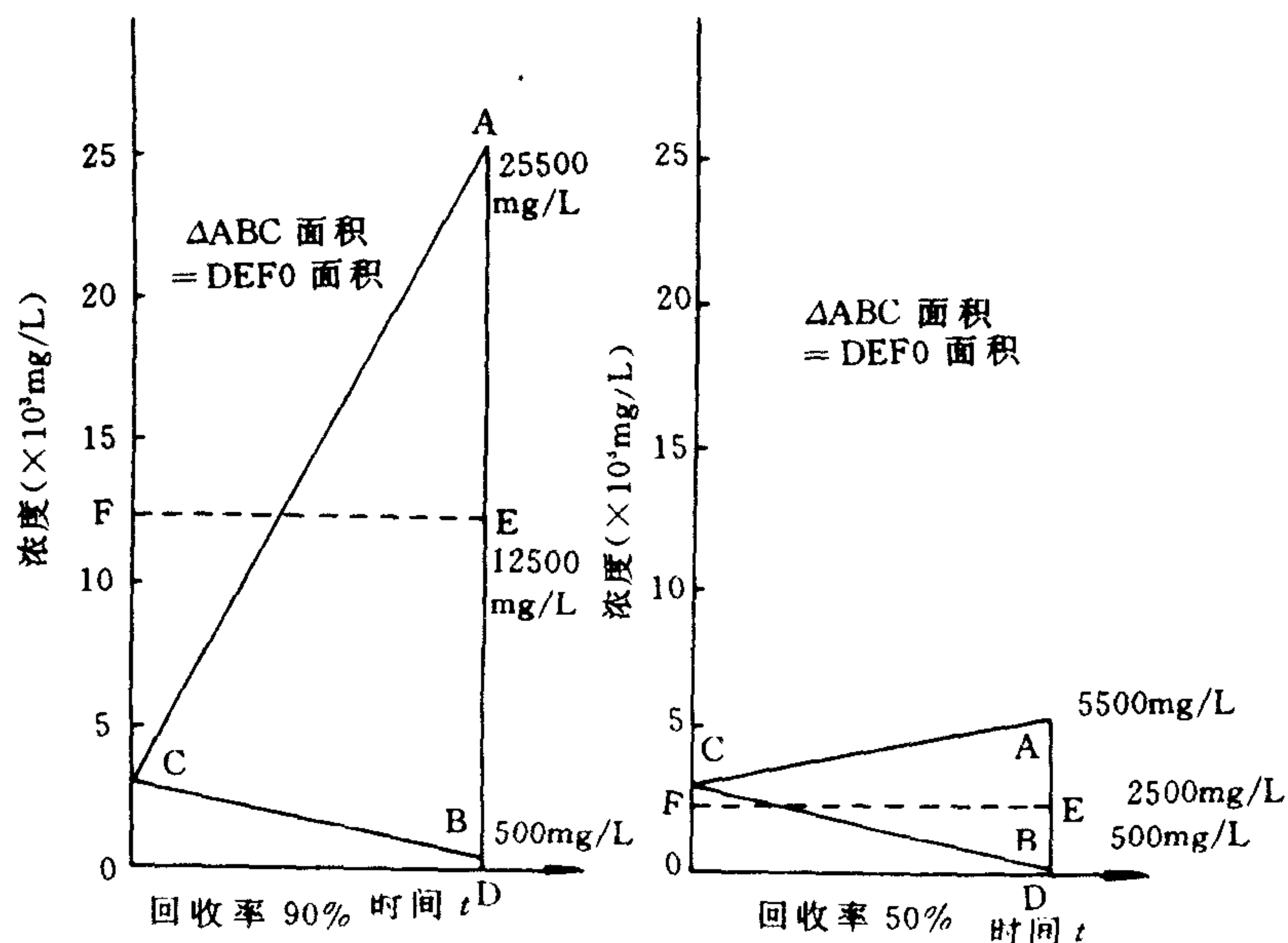


图 3-13 平均浓度差

【例 5】与例 2 条件相同,采用循环式脱盐,开始时浓、淡室用同一种水,对电渗析器的漏电流不予考虑,求产生 500mg/L 淡水时,不同水的回收率与电流效率的关系。

【解】淡水回收率计算公式为

$$P = \frac{V_d}{V_c + V_d} = \frac{V_d}{V}$$

式中, V_d ——最终淡水槽中水量;

V_c ——最终浓水槽中水量;

C_1 ——水质的原始浓度;

C_2 ——脱盐后淡水槽中的浓度。

浓、淡水中总的盐量为 $V \cdot C_1$, 脱盐后淡水槽中的盐量为 $V_d \cdot C_2$, 则

$$\begin{aligned} C_{\text{浓}} &= \frac{V \cdot C_1 - V_d \cdot C_2}{V - V_d} \\ &= \frac{V \times C_1 - P \times V \times C_2}{V - PV} \end{aligned}$$

最终浓、淡室的浓差

$$\begin{aligned}\Delta C &= C_{\text{浓}} - C_2 \\ &= \frac{V \cdot C_1 - P \cdot V \cdot C_2}{V - P \cdot V} - C_2 \\ &= \frac{V \cdot C_1 - V \cdot C_2}{V - V \cdot P} = \frac{C_1 - C_2}{1 - P}\end{aligned}$$

$$\text{平均浓差 } \overline{\Delta C} = \frac{1}{2} \left(\frac{C_1 - C_2}{1 - P} \right)$$

用 $\overline{\Delta C}$ 代入式(3-25), 假定电流密度为 $5\text{mA}/\text{cm}^2$, 求得 $\bar{\eta}$ 值, 图 3-14 为用计算机计算并作出的 $P-\bar{\eta}$ 曲线, 曲线 1 是 PE 3361 和 PE 3362 膜组装的电渗析器, 曲线 2 是 CMV 膜和 AMV 膜组装的电渗析器。

此例说明水的回收率对电流效率的影响: 回收率越低则浓淡室浓差越小, 电流效率越高; 使用 K_s 较小的膜, 当水的回收率较高时对电流效率的影响仍较小。

最近用于海水浓缩制盐的 Selemion CMR 和 ASR 膜的电流效率较高, 因此膜比前一代产品 Selemion CMR 和 ASR 膜性能又有所改进, 特别是 K_s 值大幅度降低, 大大减少了浓室中盐分往淡室中扩散。

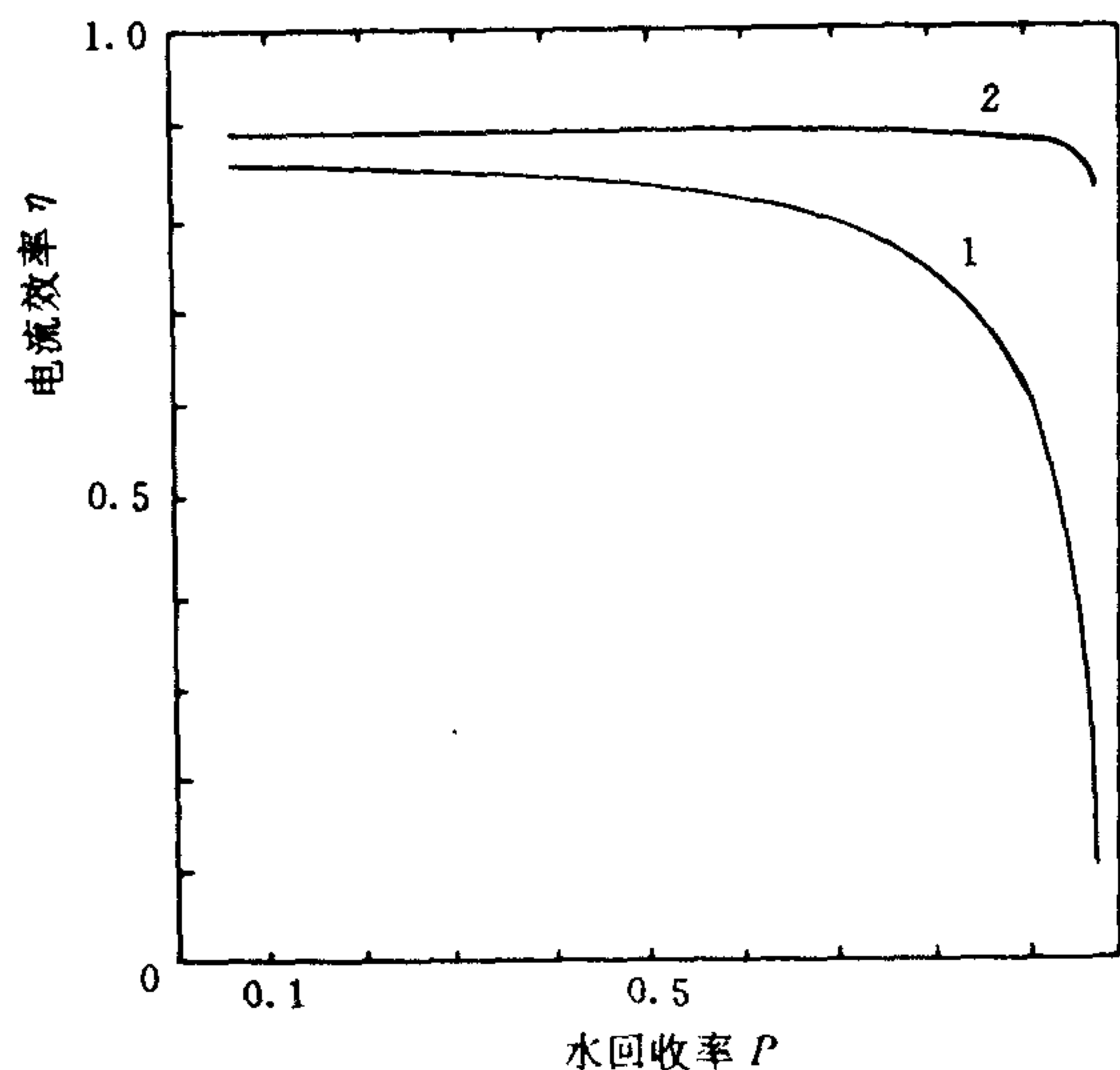


图 3-14 水的回收率与电流效率的关系

1. PE 膜; 2. CMV 膜和 AMV 膜

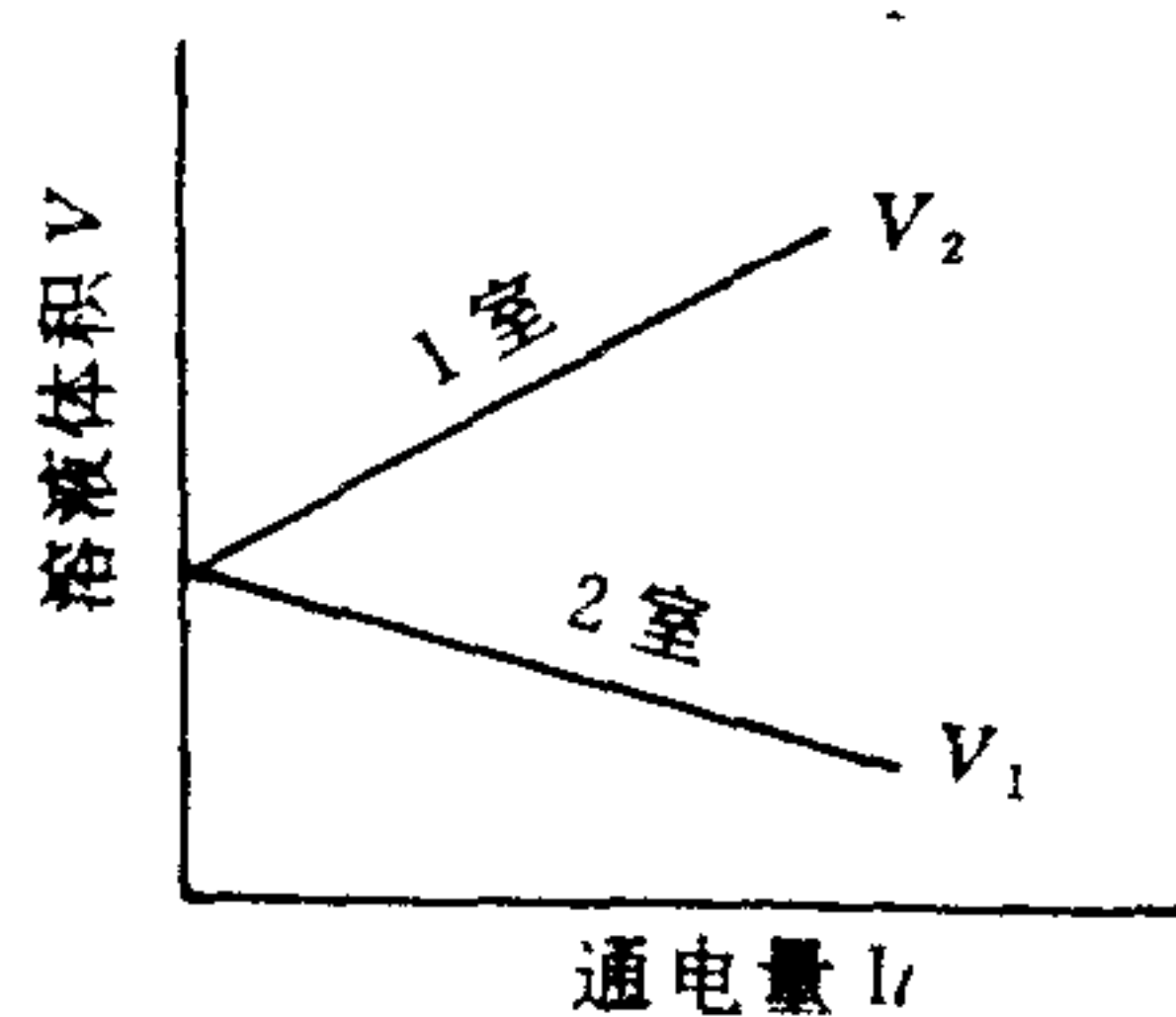


图 3-15 通电量与溶液体积变化的关系

三、水的迁移对浓缩率的影响

假定浓淡室间不存在压差, 水横向通过阳膜的通量为 $J_v^c = K_w^c \Delta C_{21} + \beta^c I$, 通过阴膜的通量为 $J_v^a = K_w^a \Delta C_{23} + \beta^a I$ 。I 为电流强度, 如图 3-12 所示, 流入 2 室水的总通量为

$$\begin{aligned}\frac{dV}{dt} &= \frac{dV_A}{dt} + \frac{dV_C}{dt} = J_v^a + J_v^c \\ &= (\beta^a + \beta^c) I + K_w^a \Delta C_{23} + K_w^c \Delta C_{21}\end{aligned}$$

假定 $\Delta C_{21} = \Delta C_{23}$, 则 $\frac{dV}{dt} = [\beta I + K_w \Delta C]$, 在一定浓度范围内 ΔV 的变化与时间 t 成正比, 即 $Vt = (\alpha + \beta I)t$, $\alpha = K_w \cdot \Delta C$, $(\alpha + \beta I)$ 为曲线斜率。2 室液体体积的变化可分为两部分, 一部分为电迁移所带的水分引起的, 一部分为水的浓差渗透引起的, 变化情况如图 3-15 所示。

$$\begin{aligned} dV &= dV_e + dV_c \\ &= \beta I \cdot dt + K_w \Delta C \cdot dt \end{aligned} \quad (3-36)$$

按下式可求最大浓缩度 $C^{[12]}$ 。

$$\begin{aligned} C &= \frac{dm_e + dm_c}{dV_e + dV_c} \\ &= \frac{[(t_{Na^+} + t_{Cl^-} - 1) \frac{I}{F} + K_s \Delta C]}{\beta I + K_w \Delta C} \end{aligned} \quad (3-37)$$

【例 6】观察不同 K_w 值对浓缩度影响。以 CMV 膜和 AMV 膜为例, 若浓淡室两边浓差保持不变, 如 $\Delta C = 0.5N$ 。

【解】把 CMV 膜和 AMV 膜的数据代入式(3-37)得 $C = 3.528N$

即保持浓淡室浓差为 $0.5N$ 时, 浓室最高也只能浓缩到 $3.5N$, 若其他数据不变, K_w 减小一半, 则 $C = \frac{0.1007 - 0.005}{0.0186 + 0.00575} = 4.36N$, 即由 K_w 的影响可把浓缩度提高 $0.83N$ 。如其他参数不变 K_w 值增加一倍(如 PE 3361, PE 3362 的 $K_w = 0.022 - 0.027$, $K_s = 0.022 - 0.025$, 约为 CMV 膜和 CMA 膜的一倍), 则 $C = \frac{0.1063}{0.0186 + 0.023} = 2.553N$, 即由 K_w 的影响浓缩度降低 $0.97N$ 。由于 K_w 的影响水从淡室向浓室渗透, 随着 ΔC 增大最后使最大浓缩浓度趋于极限, 达到稳定值。但是, 实际操作时并不是控制浓淡两室的浓差, ΔC 能达到多大事先并不知道, 所以严格的说, 应从解方程求得浓室能达到的浓度。

式(3-37)中, $\Delta C = C'' - C'$, C'' 为浓室浓度, C' 为淡室浓度。

$$\text{令 } \frac{t_{Na^+} + t_{Cl^-} - 1}{F} = \lambda$$

式(3-37)可写成

$$C'' = \frac{\lambda I - K_s(C'' - C')}{\beta I + K_w(C'' - C')}$$

$$C'' \beta I + K_w(C'')^2 - K_w C' C'' = \lambda I - K_s C'' + K_s C'$$

移项得

$$K_w C''^2 + C''(\beta I - K_w C' + K_s) - (\lambda I + K_s C') = 0$$

解二次方程得

$$C'' = \frac{-(\beta I + K_w C' + K_s) \pm \sqrt{(\beta I + K_w C' + K_s)^2 + 4K_w(\lambda I + K_s C')}}{2K_w} \quad (3-38)$$

所得负解舍去。

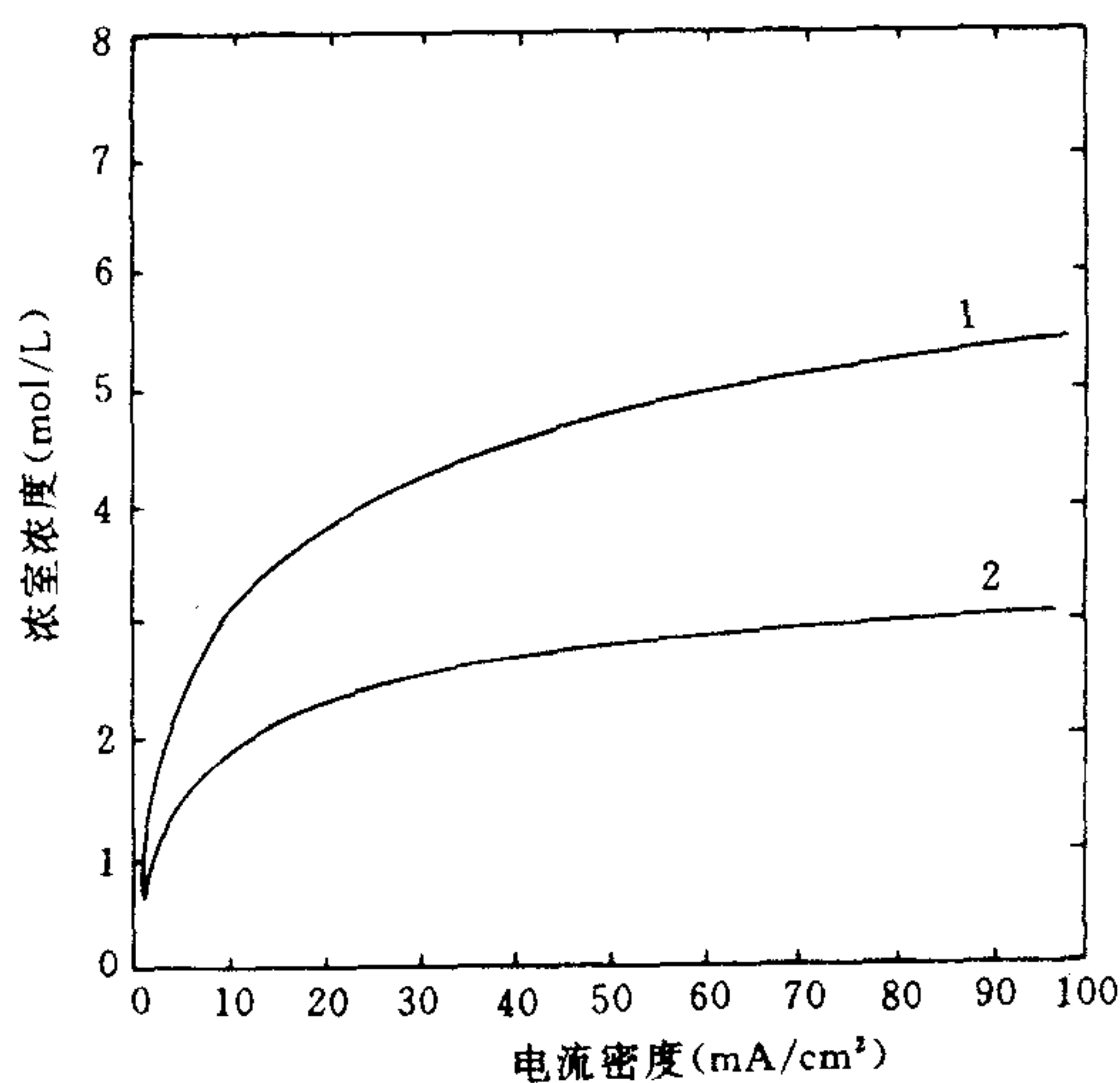


图 3-16 浓室浓度与电流密度的关系
1. ASR, CMR 膜; 2. PE 3361, PE 3362 膜

随着电流密度增加,浓缩室浓度也增加,因浓淡室间浓差增大,盐分扩散浓差增加,水从淡室向浓室的渗透也增加,故使 C'' 趋于平缓(图 3-16)。

图 3-16 是按式(3-38)计算出的。曲线 1 是把一组 ASR 膜,CMR 膜的 t, K_s, K_w, β 数据输入计算机后作出的曲线。曲线 2 输入的是 PE 3361 膜和 PE 3362 膜相应的参数数据。曲线 1 表示浓室 NaCl 浓度可达 4N 以上,而曲线 2 表示浓室 NaCl 浓度浓缩不到 3N。

我们经实验表明,若用 PE 3361 膜和 PE 3362 膜要浓缩 0.5N 的 NaCl 溶液,不论怎样通电,浓度最高达 145g 即是极限了,此与计算结果相符。

第五节 含水量和交换容量与膜其他性能的关系

商品膜都标示含水量(W)和交换容量(A_R)这两项数据,可根据这两项数据对膜的其他性能作一推论。

一、含水量对膜其他性能的影响

把含水量 W 转化为每克干膜所含的水量 W'

$$W' = \frac{W}{1 - W} \quad (3-39)$$

则

$$A_w = \frac{A_R}{W'} \quad (3-40)$$

A_w 为膜中每克水中所含固定离子的毫克当量数,单位是 meq/g H_2O 。对膜的评价使用 A_w 较为方便, A_w 把 A_R 和 W' 两者联系了起来,把 1g 水溶液近似看成 1ml 的体积,则单位体积溶液中所含的固定离子浓度为 \bar{C}_R ,所以可近似把 \bar{C}_R 看成 A_w ,即 $A_w \doteq \bar{C}_R$,

$$\bar{C}_R = \frac{A_R}{W'} \quad (3-41)$$

现在来讨论 A_w 对膜性能的影响。

1. A_w 对膜选择透过性的影响

根据唐南平衡,以阳膜为例,在外部溶液浓度 $C_s = 0.5N$ 的 $NaCl$ 溶液中,阳膜中的唐南平衡盐浓度 \bar{C}_{Cl^-} 为

$$\bar{C}_{Cl^-} = \frac{1}{2}(\sqrt{A_w^2 + 4C_s^2} - A_w) \quad (3-42)$$

$$\bar{C}_{Na^+} = A_w + \bar{C}_{Cl^-} \quad (3-43)$$

若一种膜的 $A_w = 3.5 \text{ meq/g H}_2\text{O}$, 另一种膜的 $A_w = 7.0 \text{ meq/g H}_2\text{O}$, 经计算得到如下结果:

$A_w (\text{meq/g H}_2\text{O})$	3.5	7.0
$\bar{C}_{Cl^-} (\text{meq/g H}_2\text{O})$	0.070	0.036
$\bar{C}_{Na^+} (\text{meq/g H}_2\text{O})$	3.57	7.04
$\bar{C}_{Cl^-} / \bar{C}_{Na^+}$	2×10^{-2}	5×10^{-3}

即 A_w 增加, 同号离子在膜中浓度降低, 膜的选择性增加。

2. A_w 对迁移数 t 的影响

也以阳膜为例, 现设 $K_i = A_w / C_s$, 用 \bar{U}_+ , \bar{U}_- 分别表示正负离子在膜内的淌度, 则

$$\begin{aligned} \bar{t}_+ &= \frac{\bar{U}_+ \cdot \bar{C}_+}{\bar{U}_+ \bar{C}_+ + \bar{U}_- \bar{C}_-} = \frac{\bar{U}_+ \frac{A_w}{2} (\sqrt{1 - \frac{4}{K_i^2}} + 1)}{\bar{U}_+ \frac{A_w}{2} (\sqrt{1 + \frac{4}{K_i^2}} + 1) + \bar{U}_- \frac{A_w}{2} (\sqrt{1 + \frac{4}{K_i^2}} - 1)} \\ &= \frac{1}{1 + \frac{\bar{U}_-}{\bar{U}_+} \cdot \frac{(\sqrt{1 + \frac{4}{K_i^2}} - 1)}{(\sqrt{1 + \frac{4}{K_i^2}} + 1)}} \end{aligned} \quad (3-44)$$

从式中知 K_i 越大, 也即当外部溶液的浓度 C_s 固定, A_w 越大, 则 \bar{t}_- 越小, \bar{t}_+ 越大。

3. A_w 对电解质通过膜的扩散——盐的透过率 K_s 的影响

以 1-1 价电解质为例, 对阳膜来说, 盐的透过量 J_{SD} 决定于膜内阴离子透过的速度:

$$J_{SD} = \frac{\bar{D}_s}{t_m} (\bar{C}'_- - \bar{C}''_-)$$

式中, \bar{C}'_- , \bar{C}''_- 分别表示膜内两侧负离子的浓度, t_m 为膜的厚度, \bar{D}_s 为盐在膜内的扩散系数。

$$\bar{C}'_- = \frac{1}{2}(\sqrt{A_w^2 + 4C_s'^2} - A_w)$$

$$\bar{C}''_- = \frac{1}{2}(\sqrt{A_w^2 + 4C_s''^2} - A_w)$$

$$J_{SD} = \frac{\bar{D}_s}{t_m} \cdot \frac{1}{2} (\sqrt{A_w^2 + 4C_s'^2} - \sqrt{A_w^2 + 4C_s''^2})$$

或写成

$$J_{SD} = \frac{\frac{\bar{D}_s}{t_m} \cdot \frac{1}{2} (\sqrt{A_w^2 + 4C_s'^2} - \sqrt{A_w^2 + 4C_s''^2}) (\sqrt{A_w^2 + 4C_s'^2} + (\sqrt{A_w^2 + 4C_s''^2}))}{\sqrt{A_w^2 + 4C_s'^2} + \sqrt{A_w^2 + 4C_s''^2}}$$

假定 $A_w \gg 4C_s', A_w \ll 4C_s''$

则

$$\begin{aligned} J_{SD} &= \frac{\frac{\bar{D}_s}{t_m} \cdot \frac{1}{2} (4C_s'^2 - 4C_s''^2)}{2\sqrt{A_w^2}} \\ &= \frac{\bar{D}_s}{t_m} \cdot \frac{(C_s'^2 - C_s''^2)}{A_w} \end{aligned}$$

这里假定膜两侧的浓度 $C_s' > C_s''$, 即浓室浓度大于淡室浓度, 则

$$J_{SD} = \frac{\bar{D}_s}{t_m} \cdot \frac{C_s'}{A_w}$$

又因盐的透过量与膜两侧的溶液浓度有关, 即

$$J_{SD} = K_s \cdot \Delta C_s \doteq K_s \cdot C_s'$$

所以

$$\begin{aligned} \frac{\bar{D}_s}{t_m} \cdot \frac{C_s'}{A_w} &= K_s \cdot C_s' \\ K_s &= \frac{\bar{D}_s}{t_m} \cdot \frac{C_s'}{A_w} \end{aligned} \quad (3-45)$$

显然, 要使盐的扩散系数小, 必须增大膜的 A_w 。

4. A_w 与导电性的关系

以 I - I 价盐为例, 在阳膜中的电导 K

$$K = 10^{-3} (\bar{\Lambda}_+ \bar{C}_{m+} + \bar{\Lambda}_- \bar{C}_{m-})$$

式中, $\bar{\Lambda}_+$ 和 $\bar{\Lambda}_-$ 为正负离子在膜内的当量电导, \bar{C}_{m+} 和 \bar{C}_{m-} 为湿膜中包括固相体积在内的体积浓度, 脚注 m 表示膜相。

$$\bar{C}_{m+} = \bar{C}_+ + \bar{C}_R) \cdot H$$

$$\bar{C}_{m-} = \bar{C}_- \cdot H$$

式中, \bar{C}_+, \bar{C}_- 是前述的膜相中的唐南平衡盐浓度, H 为膜的孔率;

当膜外部液浓度很低时, 唐南平衡盐浓度忽略不计, 则

$$K \doteq 10^{-3} \bar{\Lambda}_+ \bar{C}_R H = 10^{-3} \bar{\Lambda}_+ A_w H \quad (3-46)$$

即 A_w 大时,膜的导电性也好。孔率 H 与膜的含水量成正比,即 H 大时膜的导电性也好。

二、含水量和交换容量与膜其他性能关系图

为了对膜的性能进行直观和定性的估计,我们作 $W'-A_R$ 图。以 W' 作纵坐标, A_R 作横坐标,因 $A_w = \frac{A_R}{W'}$,故斜率即为 A_w 。其斜率越低表示固定离子浓度越大。把某种膜测得的 A_w 和 W' 值标于图上,从该膜在图上所占的位置(或区域)可以初步估计出该膜的性能和水平,见图 3-17。

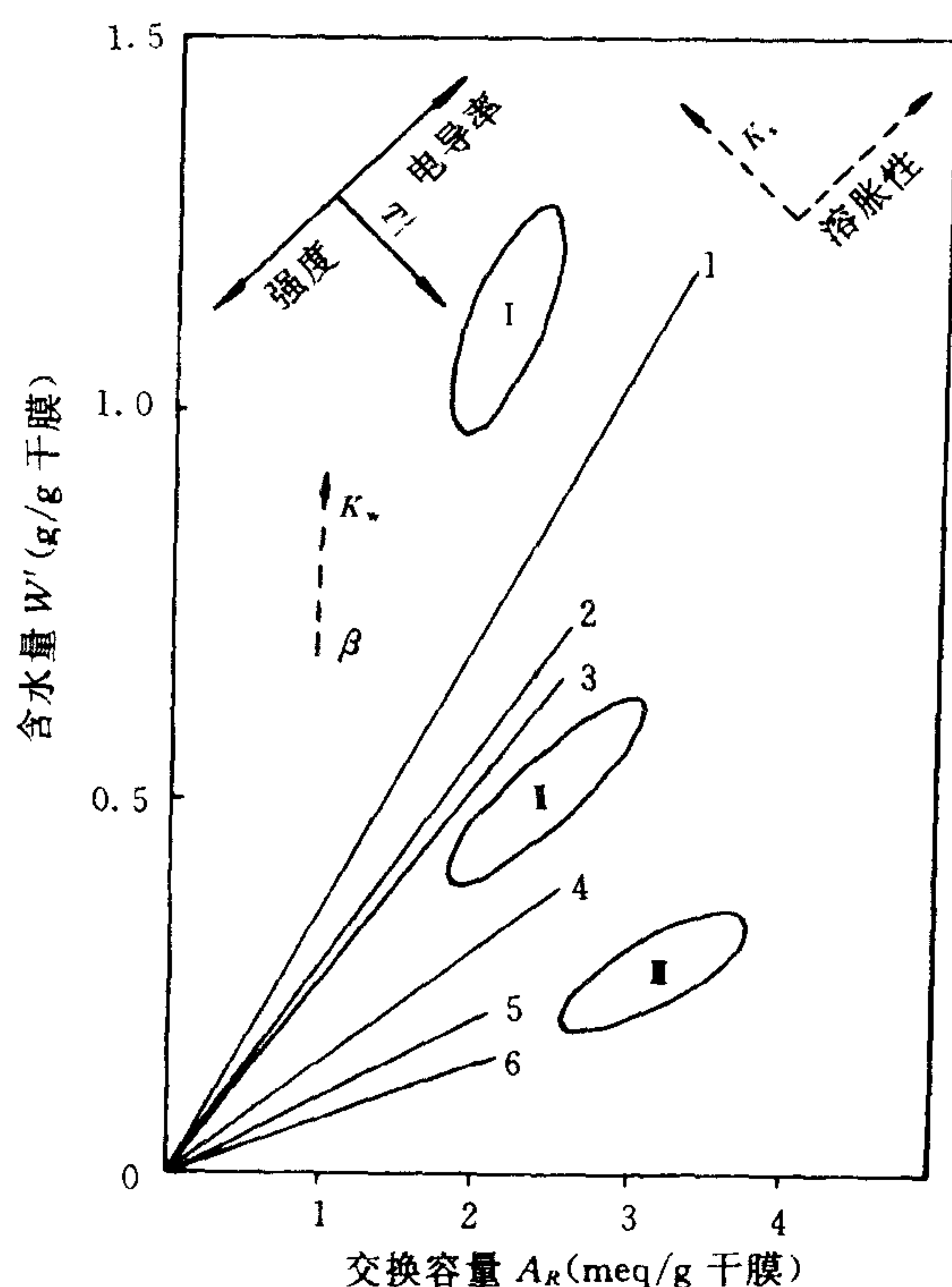


图 3-17 含水量和交换容量与膜其他性能的关系

在保证膜有一定强度的情况下,提高 A_w 对膜的性能有好处。一般性能较好的膜交换容量大而含水量则较低。在图上我们标出方向指针,根据该膜在图上所占的位置,对膜的性能可作一些定性的判断。

膜中交换容量越大、含水量越高,则膜的电导增大,故电导方向指针指向右上方。

一般膜中交换基团越多,强度越差;交联度越大,结构越致密,含水量越少。所以 A_R 小且 W' 也小则膜的强度增加,故强度方向指针向左下方。

上面已证明, A_w 增大,迁移数 t 增大即 A_R 增大, W' 减小,则 t 增大,故迁移数方向指针指向右下方。

对电荷符号相同的离子间的选择透过性 T_I 来说, T_I 决定于膜交联结构疏密所引起的分子筛效应和通道内的电荷效应。结构越致密,孔越小,则含水量越少;膜内交换容量越大则孔内电荷密度越大。这样对同电荷符号的离子选择透过性越好(T_I 远离于 1)。所以 T_I 方向指

针也指向右下方。

交联度越小,膜的膨胀性越大,同时含水量也越大。交联度相同,交换基团越多,则膜的膨胀性越大,所以膜的膨胀性的方向指针向右上方。膨胀性大并不是我们要求的,恰好相反,我们希望膜膨胀小,故指针方向以虚线表示。

上面已经说明 A_w 降低, K_s 增大。所以 A_R 减小、 W' 增大则盐的扩散量增大。我们要求盐的透过量小,所以指针方向也以虚线表示,方向指针向左上方。

水的渗透量 K_w 和水的电渗量 β 与膜内含水量 W 密切相关,含水量增大, K_w 和 β 也增大,所以指针方向指向上方,并以虚线表示。

所以,根据几种膜在 $W'-A_R$ 图上的位置,按方向指针指示的方向,对该膜的某一性能可作定性的估计和判断,图上 I 区为膜开发初期阶段的一类膜, II 区为现在实用的膜,如 Permaplex C-10, III 区为新开发的膜,如 Nepten CR-6。

图 3-17 中,曲线 1 为国产用聚乙烯醇作粘结剂的异相膜,曲线 2,3 为苯乙烯 3361, 3362 异相膜,在 $W'-A_R$ 图上的位置是介于 I, II 区之间。我们实验室研制的几种不同配方的均相膜的曲线为 4,5,6,介于 II, III 区之间。

三、实验结果

以下列出几种均相膜的实验数据具体说明交换容量和含水量对膜性能的影响。

图 3-18 为 \bar{C}_R 与 E_m 的关系图。由于膜电位是在 0.1N NaCl/0.1N NaCl 的条件下测定的,因而膜电位数值较大。从图中可以明显地看到,随着 \bar{C}_R 的增大(或 $1/\bar{C}_R$ 的减小),膜电位数值逐渐增大,亦即膜的选择透过性增大,迁移数大。

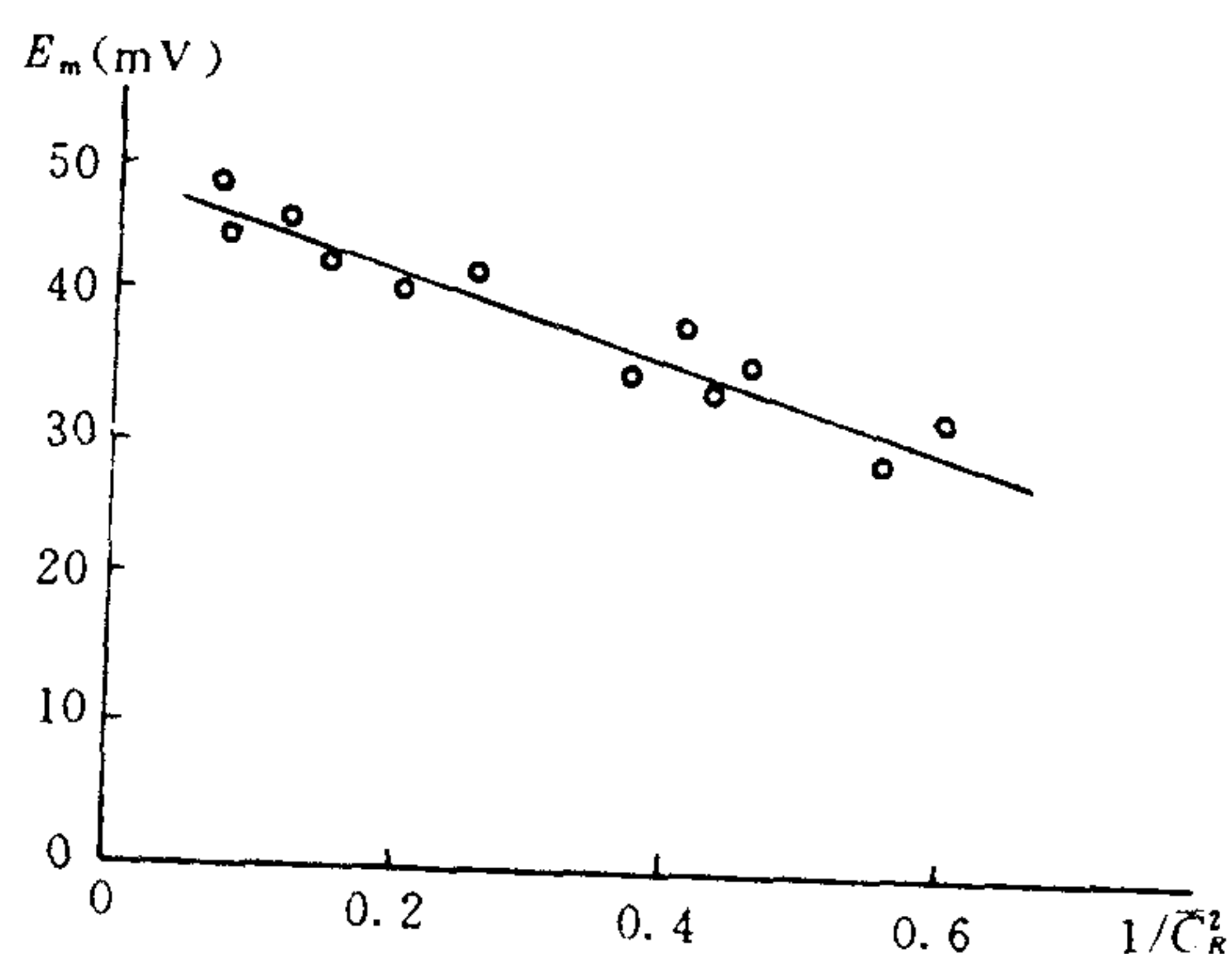


图 3-18 膜内固定基因浓度与膜电位的关系

表 3-6 膜的电导率与交换容量及含水量的关系

编 号	1	2	3	4	5	6	7
交换容量[meq/g(干)]	1.07	1.18	1.29	1.41	1.54	1.68	1.80
含水量(%)	11.5	13.1	18.4	25.0	28.8	40.4	50.8
电导率($\times 10^3$ (S/cm))	1.95	1.99	2.06	4.45	5.59	13.65	24.9

表 3-6 所示为 SF-1 阳离子交换膜的交换容量、含水量与膜的电导率的关系。

在研制含有过氯乙烯等不同粘结剂的苯乙烯-二乙烯苯涂浆均相阳膜时,测定了 NaCl 的扩散量。由于组分、配方和工艺处理条件的不同,制得膜的盐扩散系数也不同。由表 3-7 可知,不同制备条件的膜,其含水量(1)>(5)>(3)>(4)>(2),而盐扩散系数也是(1)>(5)>(3)>(4)>(2)。盐的扩散系数与交换容量有关,但与膜的含水量更有密切的相关性。含水量多意味着高分子链段间充满的水多,因为链段间的间隙越大越有利于盐的扩散。

表 3-7 不同制膜条件的膜性能

膜 号	含水量(%)	交换容量[meq/g(干)]	盐扩散系数[mmol/(cm ² ·h·N)]
1	34.17	2.32	0.031
2	26.20	1.94	0.0043
3	28.23	1.77	0.0068
4	26.40	1.94	0.0044
5	31.20	2.13	0.0078

* 浓室为 1N NaCl。

膜的含水量增高后,水的电渗透量也增加;膜的交联度提高,则水的电渗透量就随之降低。从实验数据中可归纳出下列经验式:

$$\beta = K \frac{W}{X} \quad (3-47)$$

式中, β ——水的电渗透量;

W ——膜的含水量;

X ——膜的交联度;

K ——比例常数。

第六节 膜的传质特性参数的测定

膜的迁移数测定方法在本章第二节已作了介绍。这里介绍其他参数的测定方法。

一、电解质扩散系数的测定

1. 电解质的浓差扩散

当膜两侧溶液的浓度不同时,电解质由浓侧向淡侧扩散,这种扩散过程可用菲克扩散定律来描述。

$$J_s = DS \frac{\Delta C}{t_m} \quad (3-48)$$

式中, J_s ——单位时间内的扩散量(mol/h);

D ——扩散系数(mol/L);

S ——膜面积(cm²);

ΔC ——两侧浓度差(mol/L);

t_m ——膜的厚度(cm)。

从式(3-48)可看出,扩散量 J_s 与膜的扩散系数及两侧浓差、膜面积、膜厚度有关。扩散系数可用来衡量膜的扩散性能。为了比较各种膜的扩散性能,常以 D/t_m 来表示膜的扩散性能。 D/t_m 即 K_s 值,称之为盐通过膜的扩散系数。

扩散系数与膜的性能有关。膜的微孔径的大小及曲折程度都影响着扩散系数的数值。扩散离子的半径也与扩散系数有关,水合离子半径越小,扩散越快,扩散系数越大。扩散系数的大小和膜的选择透过性能也是有关的。

温度对扩散系数也有着明显的影响,温度升高,扩散系数显著增大。

膜内的扩散系数比离子在溶液中的扩散系数要小得多(表 3-8)。

表 3-8 离子在膜内和溶液中的扩散系数

离子	溶液中的扩散系数 $D_0(\times 10^6)$	膜内扩散系数 $\bar{D}(\times 10^6)$	\bar{D}/D_0
Na^+	13.5	0.27	0.020
Cs^+	21	0.72	0.035
Ag^+	16	0.53	0.033
Ca^{2+}	7	0.023	0.003

通常用化学分析法测定膜扩散系数^[13]。这里介绍电导法测定膜的扩散系数^[14]。

2. 测定原理和方法

如图 3-19 所示,A 室装电解质溶液,B 室为蒸馏水和电导电极(电解质扩散引起电导变化)。两室都有溶液搅拌装置,剧烈搅拌时溶液与膜界面的扩散阻力忽略不计,测得的总扩散系数即为膜的扩散系数。

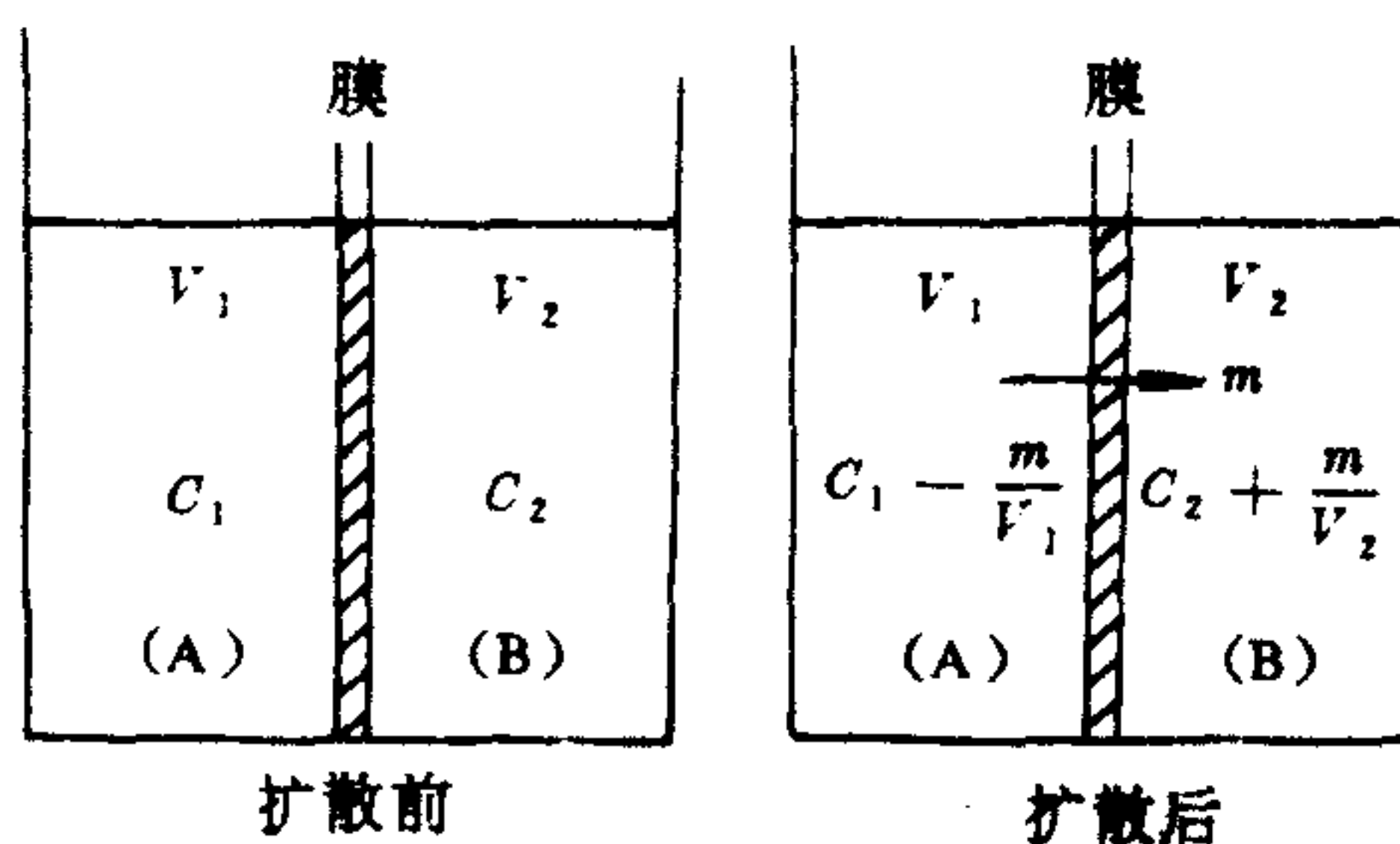
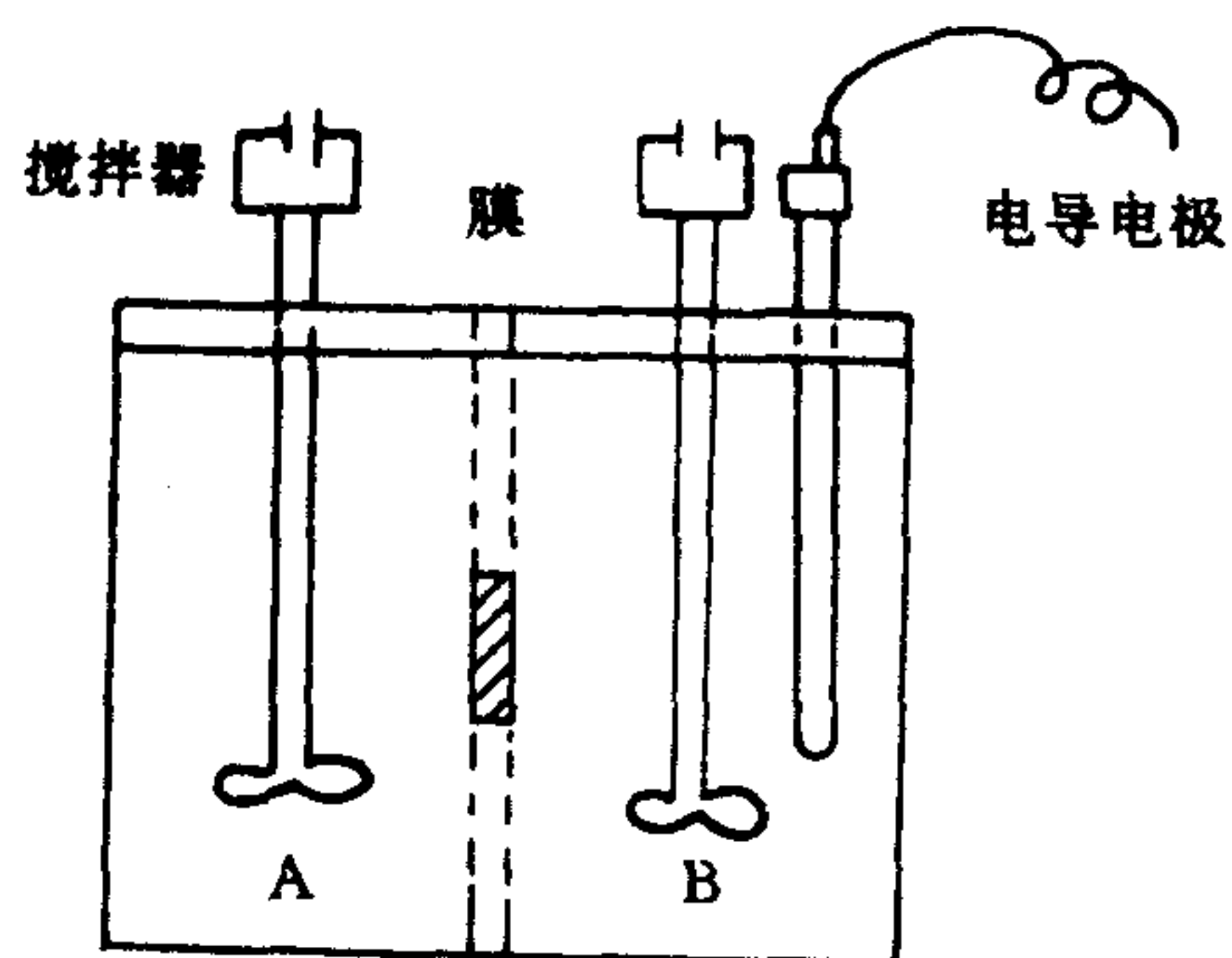


图 3-19 实验装置示意图

图 3-20 扩散前后两室浓度的变化

从图 3-20 知, $\Delta C = (C_1 - \frac{m}{V_1}) - (C_2 + \frac{m}{V_2})$, V 为液体体积, m 为通过膜扩散的物质质量。当 $V_1 = V_2$ 时

$$\Delta C = (C_1 - C_2) - \frac{2m}{V} = \Delta C_0 - 2C_i$$

原来两边的浓差为 ΔC_0 , 迁移过来的浓度为 $C_t = \frac{m}{V}$, 移项并对时间 t 微分得:

$$\frac{\partial m}{\partial t} = \frac{-V \partial(\Delta C)}{2 \partial t}$$

而菲克公式为:

$$\frac{\partial m}{\partial t} = -DS \frac{\partial C}{\partial t_m} = -DS \frac{\Delta C}{t_m}$$

式中, D 为扩散系数, S 为扩散面积, d 为膜厚。由上两式整理得

$$\frac{\partial(\Delta C)}{\Delta C} = \frac{2DS}{V t_m} \partial t$$

解得

$$\ln \Delta C = \frac{2DS}{V t_m} t = \ln \Delta C_0 - \ln \Delta C = - \ln \frac{\Delta C}{\Delta C_0}$$

实验条件下, $C_t \ll \Delta C_0$, 用级数展开公式得

$$\begin{aligned} - \ln \frac{\Delta C}{\Delta C_0} &= - \ln \left(\frac{\Delta C_0 - 2C_t}{\Delta C_0} \right) = - \ln \left(1 - \frac{2C_t}{\Delta C_0} \right) \\ &\approx 2 \frac{C_t}{\Delta C_0} \approx \frac{2DS}{V t_m} t \end{aligned} \quad (3-49)$$

式(3-49)表示扩散过来的物质质量 m 或浓度 C_t 与扩散时间 t 成正比。

溶液浓度低时, 电导与浓度成正比, $\frac{N \Lambda_0}{1000} = \theta v$ 。 $C_t = \frac{N}{z}$, z 为离子价数, Λ_0 为无限稀释时该测定温度的当量电导, 可查表得, N 为当量浓度, θ 为电导池常数, v 为电导仪读数, 所以

$$C_t = \frac{m}{V} = \frac{1000 \theta v}{z \Lambda_0} \quad (3-50)$$

从(3-49), (3-50)两式得

$$v = \frac{DS \Delta C_0 z \Lambda_0}{1000 V t_m \theta} t = K t \quad (3-51)$$

以 v 与 t 作图可求出 K 值, 则扩散系数为

$$D = \frac{1000 V t_m \theta}{S \Delta C_0 z \Lambda_0} K \quad (3-52)$$

D 的单位是 cm^2/s , 通常扩散厚度含在扩散系数内, 用 K_s 表示。又因实验时 $C_2 = 0$, $\Delta C_0 = C_1$,

$$K_s = \frac{D}{t_m} = \frac{1000 V \theta}{S C_1 z \Lambda_0} K \quad (3-53)$$

K_s 的单位习惯上用 $\text{mol}/[\text{cm}^2 \cdot \text{h} \cdot (\text{mol}/\text{L})]$, (3-53) 式中 V 以 cm^3 , C_1 以 mol/L 为单位, 若 V 还用 L , 则 K_s 得出的是 $\text{m mol}/[\text{cm}^2 \cdot \text{h} \cdot (\text{mol}/\text{L})]$ 。

把膜放置于待测液中平衡后, 用滤纸吸干表面水, 夹于 A, B 两室中间, 膜扩散面积为 4.9cm^2 。准确量取待测液和蒸馏水各 100ml 分别放于 A 室和 B 室。电导电极接 DDS-11 型

电导仪(先用 KCl 溶液测得电导池常数)。开动搅拌马达,读取电导仪上不同时间的电导值,所得 K 值代入(3-52),(3-53)式可算得 D 和 K_s 值。实验在室温下进行。

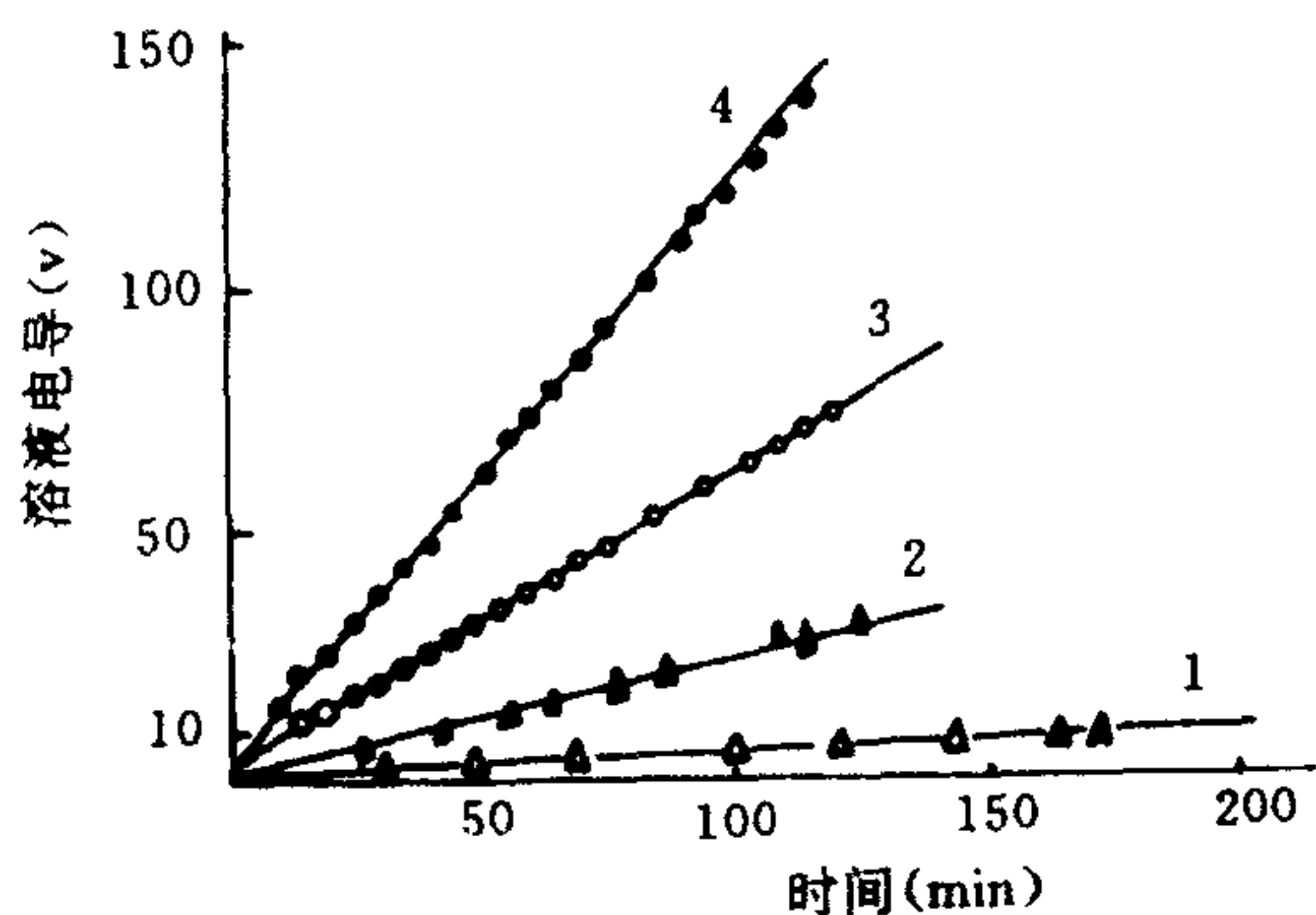


图 3-21 几种国产异相和均相膜的 $v-t$ 图

- 1. 聚乙烯含浸法均相阴膜: 13.5°C ; $K_s=0.000543\text{m mol}/[\text{cm}^2 \cdot \text{h} \cdot (\text{mol/L})]$;
- 2. 聚乙烯含浸法均相阳膜: 13.5°C ; $K_s=0.00309\text{m mol}/[\text{cm}^2 \cdot \text{h} \cdot (\text{mol/L})]$;
- 3. 苯乙烯异相阴膜: 16.5°C ; $K_s=0.00728\text{m mol}/[\text{cm}^2 \cdot \text{h} \cdot (\text{mol/L})]$;
- 4. 苯乙烯异相阳膜: 20°C ; $K_s=0.0159\text{m mol}/[\text{cm}^2 \cdot \text{h} \cdot (\text{mol/L})]$

从图 3-21 可看出,NaCl 电解质透过均相膜的扩散量比异相膜小,这是因为前者结构较致密,而后者树脂的颗粒与颗粒间存在孔隙,利于电解质移动。同一类型的阴、阳膜之间,阳膜的盐扩散系数大于阴膜,国内外多种膜样的测定,都符合这一规律。图 3-21 数据与文献报道值相近^[11]。

下表 3-9 为不同价阳离子盐类(NaCl 与 CaCl_2)的扩散系数。

表 3-9 不同价阳离子盐类的扩散系数

膜 名	扩散系数 $[\text{m mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h} \cdot (\text{mol/L}))]$	
	NaCl	CaCl_2
苯乙烯异相阴膜	6.5×10^{-3}	6.6×10^{-4}
		5.4×10^{-4}
苯乙烯异相阳膜	1.42×10^{-2}	9.05×10^{-3}
		9.7×10^{-3}
聚乙烯含浸法均相阴膜	1.16×10^{-3}	1.12×10^{-4}
聚乙烯含浸法均相阳膜	3.41×10^{-3}	1.06×10^{-3}
E105 阳膜	1.91×10^{-3}	8.4×10^{-4}
	2.21×10^{-3}	8.7×10^{-4}
S901 阳膜	4.3×10^{-3}	1.46×10^{-3}
	4.45×10^{-3}	1.43×10^{-3}

在阴膜中 CaCl_2 的扩散系数比 NaCl 的扩散系数小一个数量级,因为阴膜中带固定正电荷基团的 R^+ 对二价 Ca^{2+} 离子的排斥力大于一价 Na^+ 离子的排斥力。

通过分别测定 $K_{s(\text{H}_2\text{SO}_4)}$ 和 $K_{s(\text{CaSO}_4)}$ 或 $K_{s(\text{FeSO}_4)}$ 可以求出扩散渗析膜的分离系数:

$$S_{\text{CuSO}_4}^{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{K_s(\text{H}_2\text{SO}_4)}{K_s(\text{CuSO}_4)} = \frac{0.2076}{0.0109} = 19.05$$

二、水电渗透系数的测定

在电渗析过程中,离子的迁移,实际上是水合离子的迁移。也就是说,在离子透过膜的迁移时,必然同时引起水的流失。此外,随同水合离子的迁移,还同时夹带着一部分水移动。它不但降低了电流效率,而且还降低了浓缩过程的浓缩比、脱盐过程中的脱盐率和淡水产率。

1. 实验方法和计算

测试用仪器:自制的 Ag-AgCl 电极和水的电渗透测试槽,北京电表厂制造的 YJ-10A 直流整流器,测试的膜面积为 5cm^2 ,在室温下进行测定。电渗透槽原理示意如图 3-22,实用装置见图 3-23。

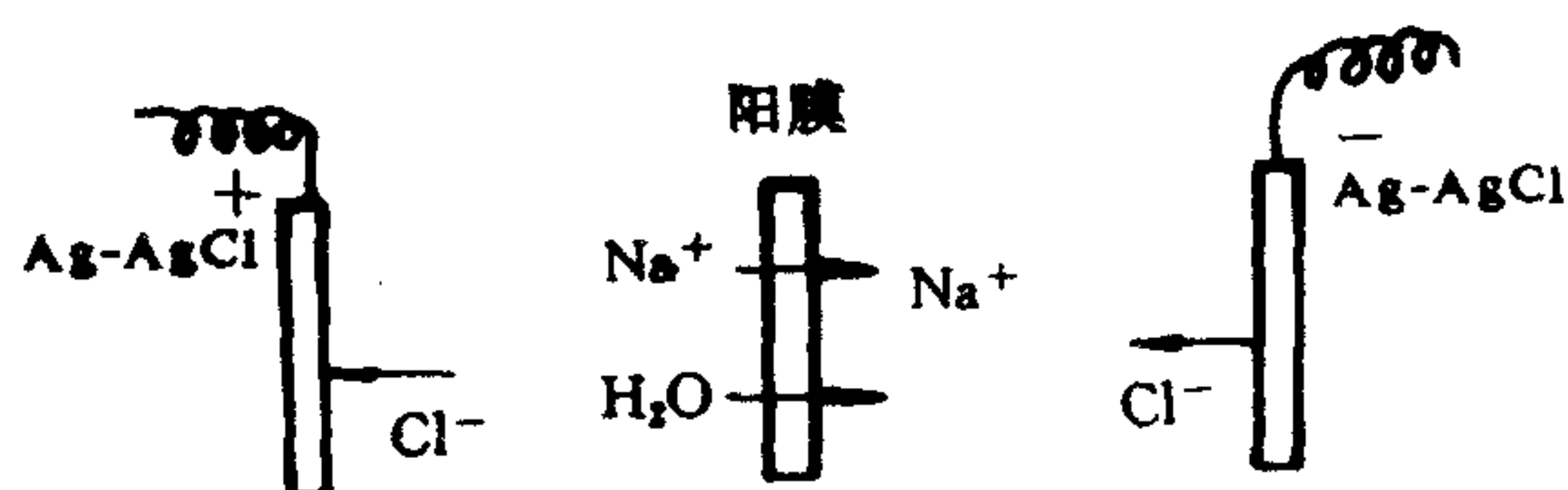


图 3-22 电渗透槽原理示意图

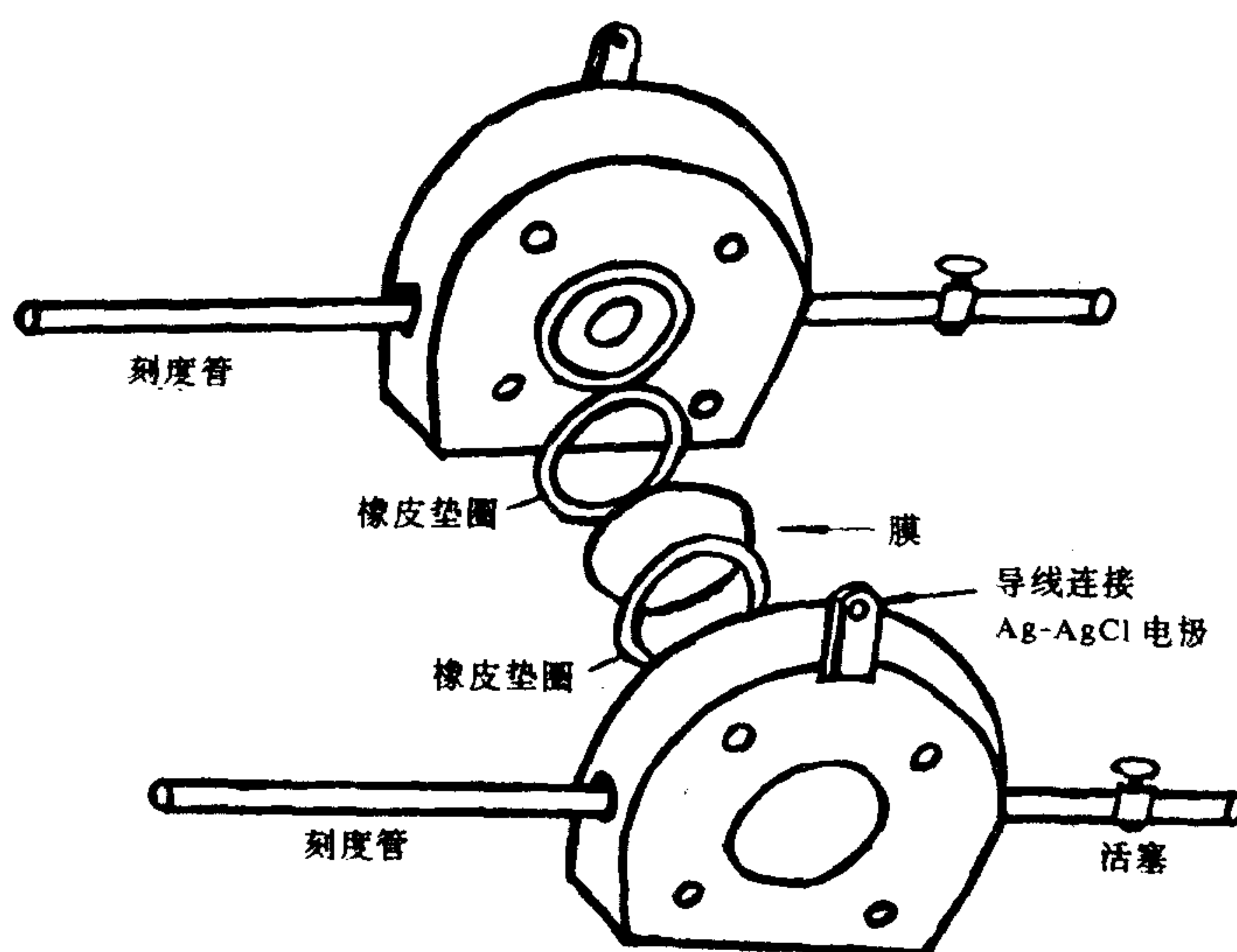


图 3-23 水的电渗系数测定装置

通电时,电极的反应:

右边: $\text{AgCl} + e \longrightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$

左边: $\text{Ag} + \text{Cl}^- \longrightarrow \text{AgCl} + e$

膜两边隔室物质的迁移情况为:

左边	右边
$-\text{H}_2\text{O}$	$+\text{H}_2\text{O}$
$-\text{NaCl}$	$+\text{NaCl}$
$+\text{AgCl}$	$-\text{AgCl}$
$-\text{Ag}$	$+\text{Ag}$

若迁移数 $\bar{t}_+ = 1$, 通电量为 96 500C 时, 电渗透槽阳膜右边总体积的变化为:

$$\begin{aligned}\Delta V_{\text{总}} &= \Delta V_{\text{H}_2\text{O}} + \Delta V_{\text{NaCl}} - V_{\text{AgCl}} + V_{\text{Ag}} \\ &= \Delta V_{\text{H}_2\text{O}} + \Delta V_{\text{NaCl}} - (V_{\text{AgCl}} - V_{\text{Ag}})\end{aligned}$$

因为通电于电解质溶液时, 每当有 96 500C 电量通过时, 就会有 1eq 的物质在电极上发生氧化或还原。同样, 在溶液中就有 1eq 的物质发生迁移, 所以右边物质的迁移量为:

$$V_{\text{NaCl}} = 58.5\text{g} / (2.16\text{g}/\text{cm}^3) = 27.08\text{cm}^3$$

$$V_{\text{Ag}} = 107.88\text{g} / (10.49\text{g}/\text{cm}^3) = 10.28\text{cm}^3$$

$$V_{\text{AgCl}} = 143.337\text{g} / (5.56\text{g}/\text{cm}^3) = 25.78\text{cm}^3$$

$$\Delta V_{\text{NaCl}} - (V_{\text{AgCl}} - V_{\text{Ag}}) = 27.08 - 15.5 = 11.58\text{cm}^3$$

于是 $\Delta V_{\text{总}} = \Delta V_{\text{H}_2\text{O}} + 11.58\text{cm}^3$

$$\Delta V_{\text{H}_2\text{O}} = \Delta V_{\text{总}} - 11.58\text{cm}^3$$

我们是采用两个隔槽里溶液中体积的增、减量同时作图的(图 3-23), 用两条直线的平均斜率再除以通电膜面和电流密度便求出水的电渗透量 β , 单位为 $\text{ml}/(\text{cm}^2 \cdot \text{mA} \cdot \text{h})$ 。

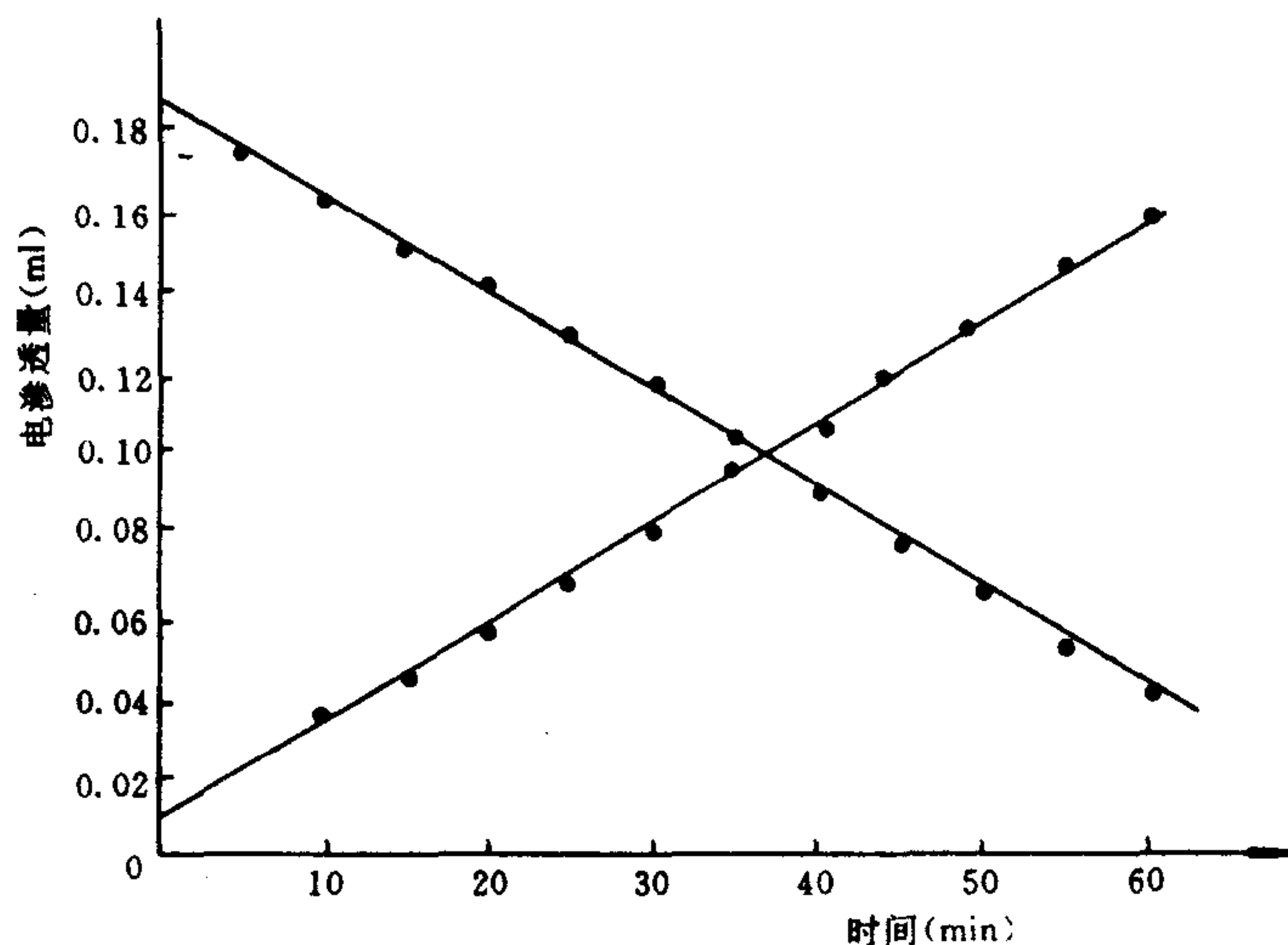


图 3-24 苯乙烯异相阳膜水的电渗透量

测试用的膜首先按常规的方法, 分别在 1N 的 HCl 和 NaOH 溶液中交替进行浸泡处理

两次,以洗除膜中的残留物和进行转型,然后用蒸馏水洗至中性,再把此膜浸泡在 1N 的待测的各溶液中,一天后改换成 0.1N 的浓度中充分进行平衡。测试时是把在待测的电解质溶液中充分平衡好的膜夹紧在带有两个刻度玻璃管的测试槽中,并使槽两边吸满浓度为 0.1N 的该溶液,调节好一个固定的刻度,然后通过恒定的电流,观察并记录其在一定时间里水的迁移量,尔后用时间 $t(\text{min})$ 对水的迁移量 $V(\text{ml})$ 作图,从图上直线的斜率即可求出水的电渗透量 β 。例如苯乙烯异相膜在 0.1N NaCl 溶液中水的电渗透量,由图 3-24 所示。

为了便于比较,需换算成 1eq 的离子所迁移水的摩尔数,可作这样换算: $0.05556\beta z / 0.0000378$ 即可, z 为离子价数。这时水的电渗透量的单位为 $\text{mol}(\text{H}_2\text{O})/\text{eq}(\text{离子})$ 。同理也可以计算阴膜水的电渗透量。

2. 测试结果

表 3-10 列出了在试验室测定的不同离子交换膜在不同溶液中的水的电渗透量。

表 3-10 不同离子交换膜在不同溶液中水的电渗透量 $[\text{mol}(\text{H}_2\text{O})/\text{eq}(\text{离子})]$

溶液 (0.1N)	电 膜 类 渗 透 量	苯乙烯异相膜		含浸法聚乙烯均相膜	
		阳膜	阴膜	阳膜	阴膜
一价	LiCl	12.53	6.4	13.47	3.74
	NaCl	8.43		7.59	
	KCl	9.02		7.75	
二价	MgCl ₂	17.32		20.64	
	CaCl ₂	15.75		17.43	
	SrCl ₂	10.22		11.91	
	BaCl ₂	1.64		9.97	
	CoCl ₂	14.48		19.96	
三价	AlCl ₃	21.38		31.28	
	FeCl ₃	23.24		—	
	LaCl ₃	22.35		19.57	

从表中可以看出,苯乙烯异相阳膜和聚乙烯均相阳膜水的电渗透量是因溶液离子种类不同而有显著差异,这是符合 $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$ 以及 $\text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ba}^{2+}$ 规律的,即离子所带的电荷数相等时,随着离子半径的增大,水的电渗量减小。这是因为水化能力与其表面上电荷密度有关。水化程度正比于其电荷数,而反比于其离子半径。水合离子半径大的离子,水合数增加,移动时伴随着较多的自由水分子,所以水的电渗量大(可见表 3-11)。

表 3-11 水溶液中离子的水合数与离子半径的关系

离子种类	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺	Co ²⁺	Al ³⁺	Fe ³⁺	La ³⁺
裸半径(Å)	0.68	0.98	1.33	0.74	1.04	1.13	1.35	0.78	0.57	0.67	1.04
水化数	5	4	3	13					21		

表 3-10 中,也有特例,如对 NaCl 溶液,两种膜水的电渗量都比 KCl 溶液小,这是与膜的固有特性有关。

由于离子的种类及电泳的环境对水的渗透影响很大,并且受膜的含水率支配。水的电渗透量与膜的含水率呈平行的关系,且随交联度的增加及交换容量的减少而减少。

从 Winger 等人的工作也说明了这一点^[15],他们测定了膜在一系列不同浓度溶液的电渗透作用,表明了电渗透过离子交换膜的水分就是在电流通过时穿过膜的移动离子所带的水分,因此,迁移过去的水分与移动离子水化有关。但所迁移的水分中只有一部分为水化的水分,其余的水分可能是由电粘度的力所带过去的水分,即伴随着水合的相对离子的移动产生的液流。

在低浓度溶液中,水的电渗透作用要强一些。电渗透所带的水分正比于膜固定离子浓度,阳膜较之阴膜更为显著。

三、水的浓差扩散系数的测定

测试水的扩散渗透的方法基本上与水的电渗透方法相似,实验装置也相同,只是不用电极。把预处理过的试验用膜夹紧在一边为蒸馏水,一边浓度为 $1N$ 的试验溶液中,在不通电的情况下,进行仅依靠浓差扩散作为动力的渗透,记录一定时间里水的渗透量,同样用时间 t (min) 对水的渗透量 V (ml) 作图,从直线的斜率并除以扩散膜面积即可求出水的渗透系数 K_w ,单位为 $\text{ml}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h} \cdot N)$,结果见表 3-12、图 3-25。

表 3-12 不同离子交换膜在不同溶液中水的渗透系数 K_w $[\text{ml}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h} \cdot N)]$

溶液 (1N)	膜类 K_w	苯乙烯异相膜	聚乙烯均相膜	苯乙烯异相膜		聚乙烯均相膜
		阳膜	阳膜		阴膜	阴膜
一价	LiCl	0.0365	0.0242	KF	0.0339	0.0207
	NaCl	0.0241	0.0118	NaCl	0.0240	0.0126
				NaBr	0.0270	0.0063
	KCl	0.0297	0.0232	KI	0.0062	0.0052
二价	MgCl ₂	0.0259	0.0045	Na ₂ SO ₄	0.0200	0.0067
	CaCl ₂	0.0389	0.0066			
	SrCl ₂	0.0394	—			
	BaCl ₂	0.0602	0.0079			
	CoCl ₂	0.0198	0.0045	Na ₂ CO ₃	0.0198	0.0151
三价	AlCl ₃	0.0343	0.0021			
	FeCl ₃	0.0075	0.0066			
	LaCl ₃	0.0706	0.0254			

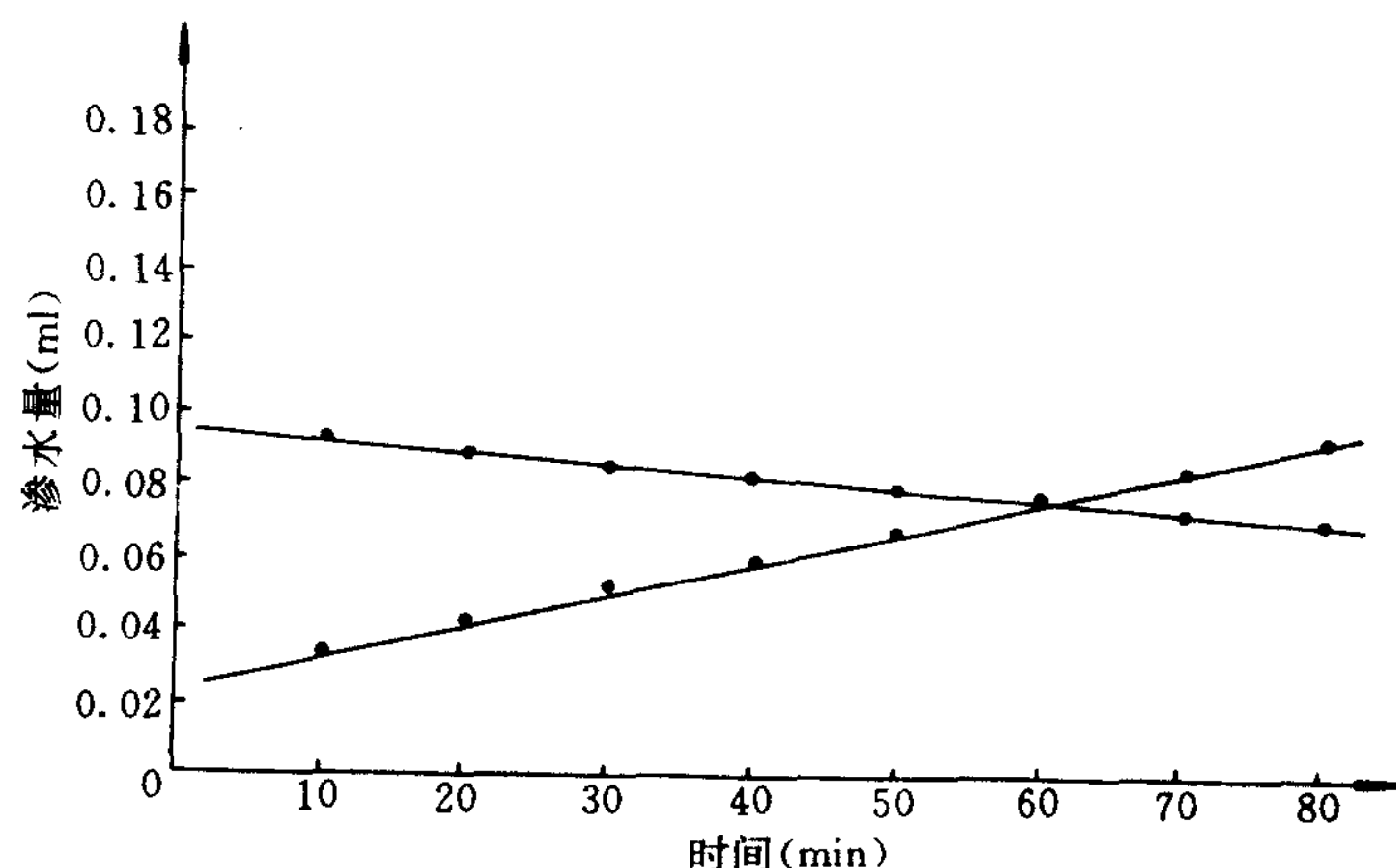


图 3-25 聚乙烯均相阳膜水的渗透量
(测定条件: $1N\text{CaCl}_2$, 31°C , 膜厚 0.35mm)

膜的预处理条件与水的电渗透系数测定相同。

水的扩散渗透量是由膜分隔的两侧溶液的浓度差所决定的,并由浓度低的一侧向浓度高的一侧溶液迁移。浓差越大,水的扩散渗透量越大。

总的来看,两种膜在不同电解质中水的电渗透系数和水的浓差渗透系数是有一定规律的,如苯乙烯系异相膜的水的电渗透系数比聚乙烯系均相膜的大,水的渗透系数也大,这也可能与膜的结构疏松或紧密、厚或薄,以及含水率多少等因素有关。

四、用小型电渗析器测定膜的传质特性系数

1. 原理及测定方法

除上述将阳膜、阴膜分开测定传质特性参数 t, β, K_w, K_s 外,田中良修用小型电渗析器实测一对膜的上述参数^[16]。在忽略泄漏电流并在隔室内液体流速较快(湍流度大)的情况下,通电时一个膜对中溶质通量以下式表示:

$$\frac{dm}{dt} = (\bar{t}_{Na^+} + \bar{t}_{Cl^-} - 1) \frac{i}{F} - (K_s^A + K_s^C) \Delta C \quad (3-54)$$

式中 $\frac{dm}{dt}$ 为单位膜面积的溶质通量; i 为电流密度。

液体的移动量为:

$$\frac{dV}{dt} = (\beta_A + \beta_C) i + (K_w^A + K_w^C) \Delta C \quad (3-55)$$

式中, $\frac{dV}{dt}$ 为单位膜面的液体体积通量。

令

$$\mu = K_s^A + K_s^C$$

$$\rho = K_w^A + K_w^C$$

$$\lambda = (\bar{t}_{Na^+} + \bar{t}_{Cl^-} - 1) / F$$

$$\varphi = (\beta_A + \beta_C)$$

$$\Delta C = C'' - C'$$

移项得

$$\frac{1}{i} \frac{dm}{dt} = \lambda - \mu(C'' - C') / i \quad (3-56)$$

$$\frac{1}{i} \frac{dV}{dt} = \varphi + \rho(C'' - C') / i \quad (3-57)$$

式中, C'' 为浓缩室进口浓度和出口浓度的平均值; C' 为脱盐室进口浓度和出口浓度的平均值。

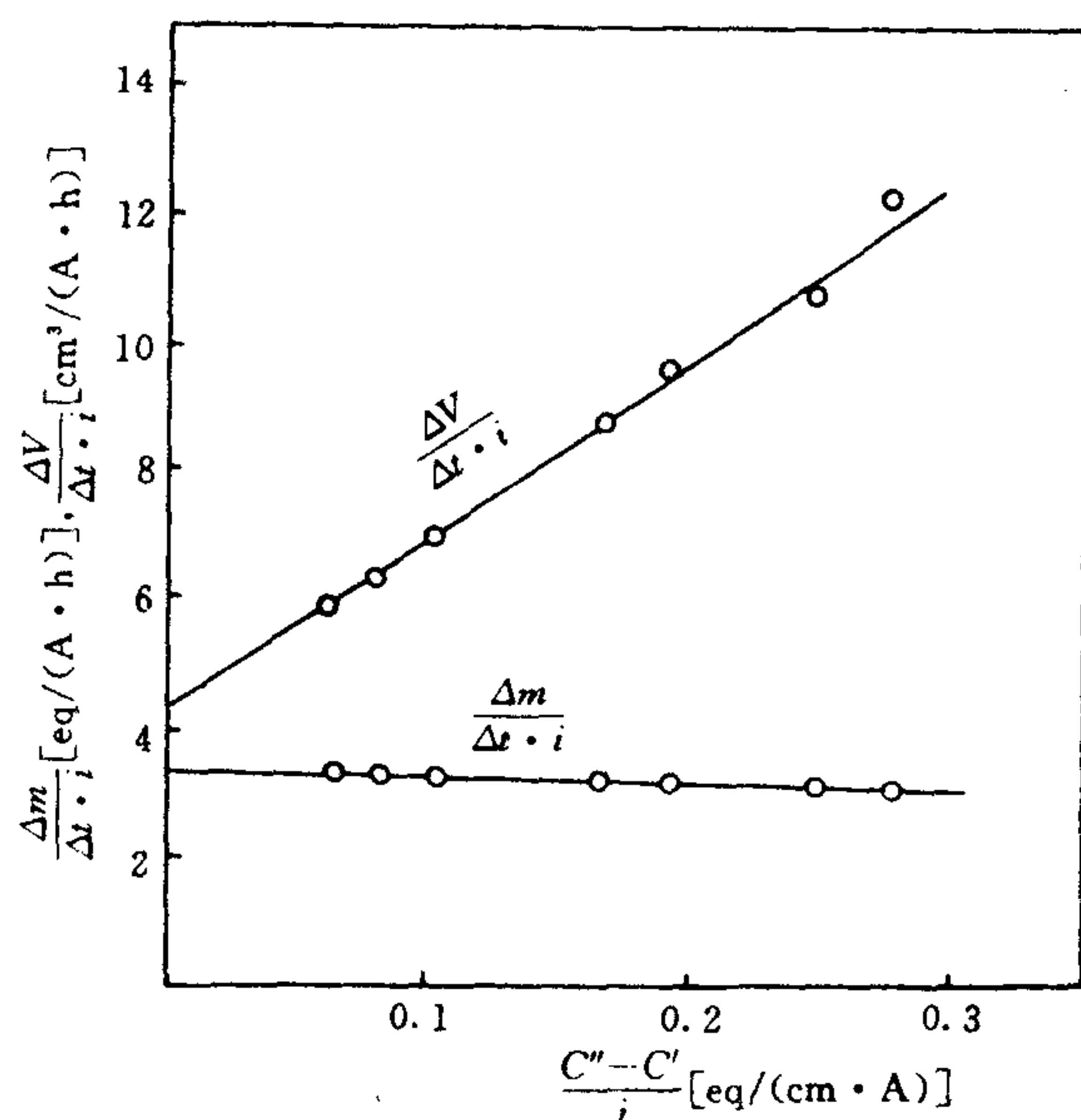


图 3-26 $\frac{\Delta m}{\Delta t \cdot i}$ 和 $\frac{\Delta V}{\Delta t \cdot i}$ 与 $\frac{C'' - C'}{i}$ 的关系

实验测定每一电流密度时贮槽中溶液 $\frac{\Delta V}{\Delta t}$ 值和 $\frac{\Delta m}{\Delta t}$ 值, 并对 $(C'' - C')/i$ 作图。分别作出两条曲线, 其斜率即为 μ 和 ρ , 其截距即为 λ 和 φ ; μ 的单位以 cm/h 表示, 与 K , 一般以 $\text{meq}/[\text{cm}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{N}]$ 表示, 实际上是一样的①。

2. 测定结果

图 3-27 为淡室不同浓度时测得的 $\lambda, \mu, \varphi, \rho$ 的数值。

图 3-28 为不同温度对传质参数影响的测试结果。

① 因为 $\frac{\text{meq}}{\text{cm}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{N}} = \frac{\text{meq}}{\text{cm}^2 \cdot \text{h} \cdot \frac{\text{eq}}{\text{L}}} = \frac{\text{meq}}{\text{cm}^2 \cdot \text{h} \cdot \frac{1000\text{meq}}{1000\text{cm}^3}} = \frac{\text{cm}}{\text{h}}$, ρ 的单位以 $\frac{\text{cm}^3}{\text{h} \cdot \text{eq}}$ 表示, K_w 一般以 $\frac{\text{ml}}{\text{cm}^2 \cdot \text{h} \cdot \Delta \text{N}}$ 表示, 同理, $\frac{\text{ml}}{\text{cm}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{N}} = \frac{\text{cm}^3}{\text{cm}^2 \cdot \text{h} \cdot \frac{\text{eq}}{1000\text{cm}^3}} = 1000 \cdot \frac{\text{cm}^3}{\text{h} \cdot \text{eq}}$, φ 的单位以 $\frac{\text{cm}^3}{\text{A} \cdot \text{h}}$ 表示, 同理从 β 单位

$$\frac{\text{ml}}{\text{mA} \cdot \text{h}} = \frac{\text{cm}^3}{\frac{1}{1000} \text{A} \cdot \text{h}} = 1000 \frac{\text{cm}^3}{\text{A} \cdot \text{h}}$$

λ 单位以 $\frac{\text{eq}}{\text{h} \cdot \text{A}}$ 表示, 当迁移数 $t = 1$ 时, 即 $\lambda F = 1$, $F = 96500\text{C}$, 意味着通过 96500C 时即迁移 1eq 的物质。现通过 $1\text{h} \cdot \text{A}$ 即通过 3600C 时, 通过的物质量为

$$\frac{3600}{96500} \text{eq} = 0.0373 \text{eq}$$

所以当 $t = 1$ 时, λ 单位为 $0.0373 \frac{\text{eq}}{\text{h} \cdot \text{A}}$ 。

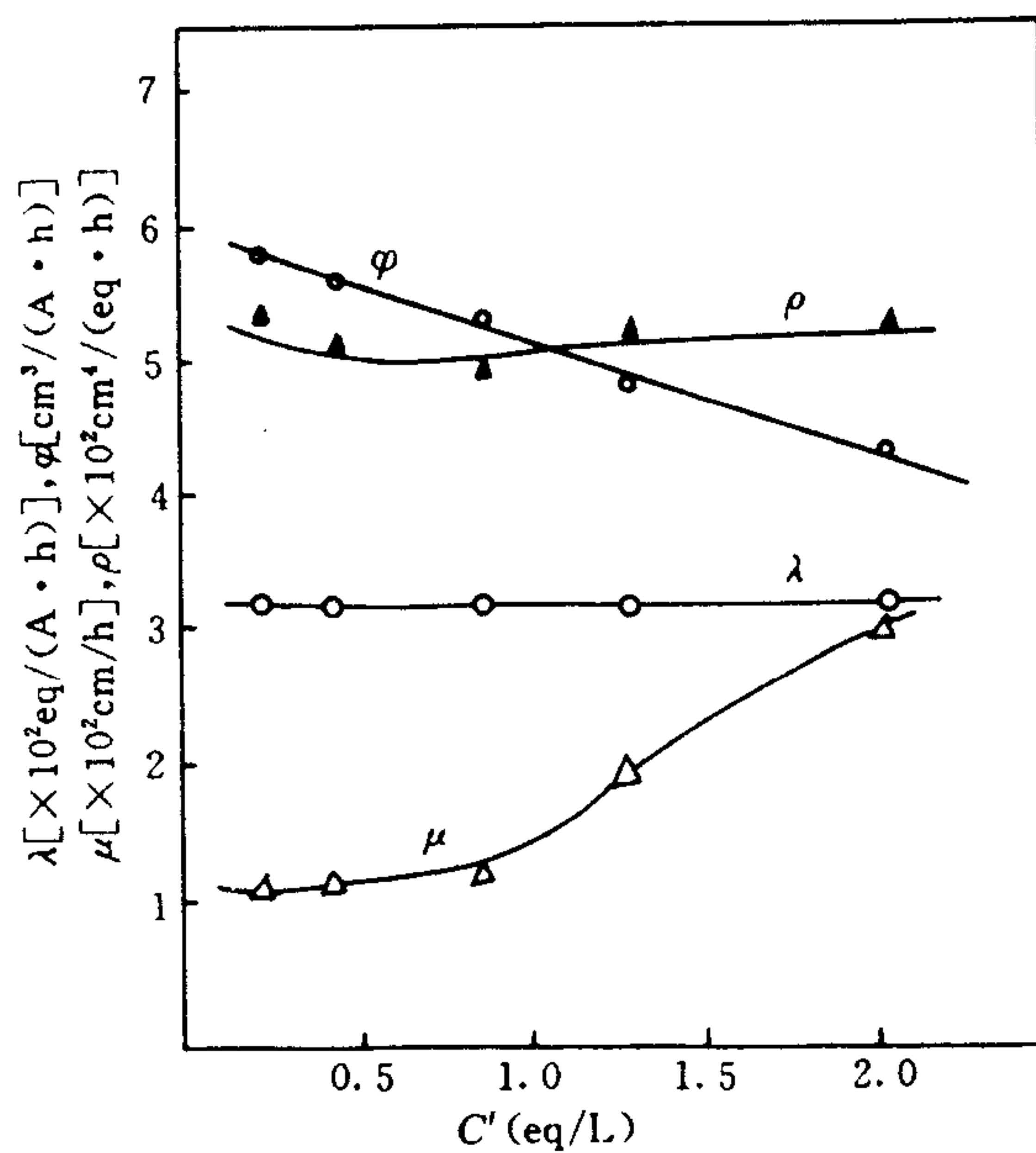


图 3-27 淡化室浓度 C' 对 λ, μ, ϕ, ρ 的影响

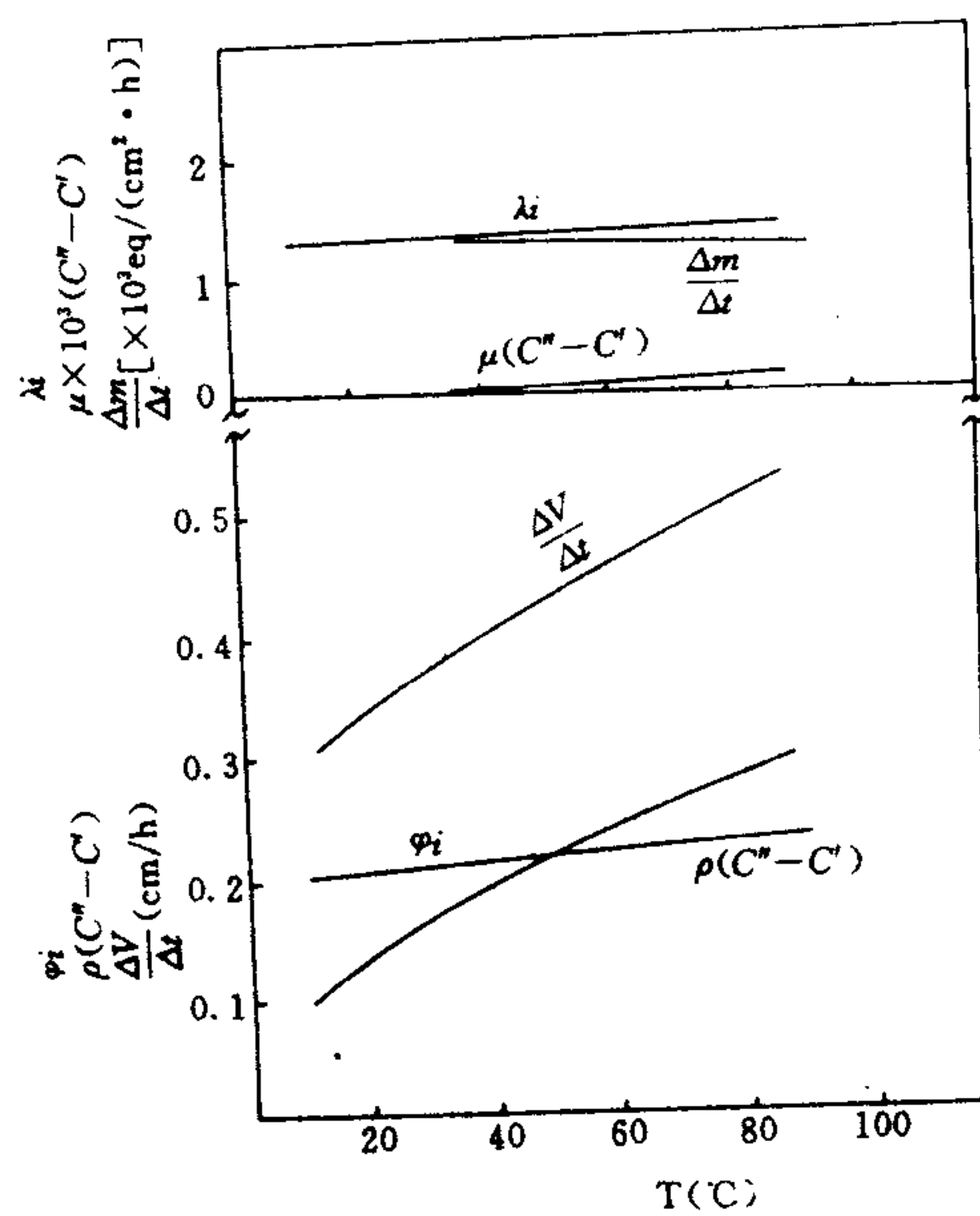


图 3-28 温度对 λ, μ, ϕ, ρ 的影响

(注: 试验电流密度 $i = 4 \times 10^{-2} \text{ A}/\text{cm}^2$)

此实验装置测出的不同电流密度下溶质的迁移量 $\mu(C''-C')$ 不随电流密度增大而增大, 几乎是常数; $\rho(C''-C')$ 随着电流增大, 开始增大较快, 之后趋于平坦, 其原因是开始时浓室

浓度随电流密度增大较快,之后 C'' 增加缓慢,所以 $(C''-C')$ 也趋于平缓。 C'' 随电流的变化规律可见图 3-29。

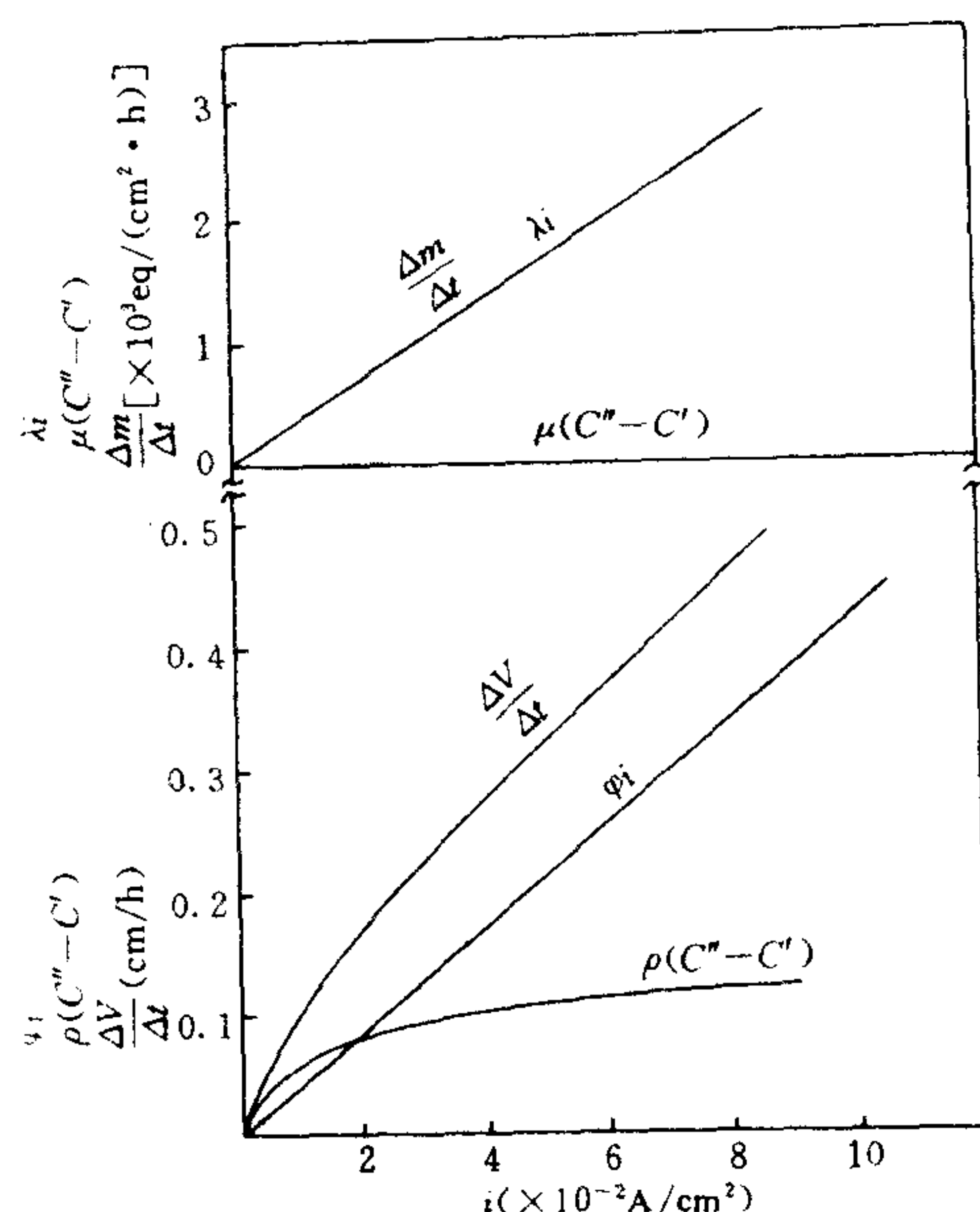


图 3-29 电流密度对传质参数的影响

田中良修方法的优点是测出数据更切合电渗析使用的实际情况,但测定方法较麻烦,时间较长,且不能测出单张阴膜或阳膜的传质数据。若要对不同的阳膜(或阴膜)进行比较,只能固定用一张阴膜(或阳膜)与待测的阳膜(或阴膜)配伍进行测出,然后将数据进行比较。

我们用阳、阴膜分别测定的 t, K_w, K_s, β 值进行加和后算出的 $\mu, \rho, \varphi, \lambda$ 等值基本上与田中良修测出的数值相符。

五、压差渗透系数和膜平均孔径的测定

1. L_p 值的意义

当膜的两侧存在压力差时,溶液由压力大的一侧向压力小的一侧渗透。压差渗透系数 L_p 是指每小时在一大气压下单位膜面积透过的液体量,其单位是 $\text{cm}^3/(\text{h} \cdot \text{atm} \cdot \text{cm}^2)$ 。

目前国内对商品离子交换膜水的压差渗透系数尚无测定要求,实际上这是影响电渗析器产水质量和产水率的比较重要的数据,可举下例说明。

假定膜的通电面积为 $350 \times 1500 \text{mm}$,由 120 对膜组成一个电渗析膜堆,共三级,该装置进水量为 15t/h 。测得阳膜的 L_p 为 $2 [\text{cm}^3/(\text{h} \cdot \text{atm} \cdot \text{cm}^2)]$,阴膜 L_p 为 $1 [\text{cm}^3/(\text{h} \cdot \text{atm} \cdot \text{cm}^2)]$ 。若淡室的压力高于浓室的压力 0.05atm ,则总共每小时淡室向浓室透过的水量为 $35 \text{cm} \times 150 \text{cm} \times 120 \times 3 \times 3 [\text{cm}^3/(\text{h} \cdot \text{atm} \cdot \text{cm}^2)] \times 0.05 \text{atm} = 283500 \text{cm}^3/\text{h} = 0.280 \text{t/h}$ 。它在每小时 15t 产水量中损失 0.28t ,占 1.87% 。

对均相膜来说, L_p 值很小,对电渗析过程影响不大,但对异相膜来说,液体压渗透系数较大,建议应把 L_p 也列为膜的传质特性参数。 L_p 的数据见表 3-13。

表 3-13 实测 L_p 值的数据

膜种类	L_p [cm ³ /(h · atm · cm ²)]
PE 3361	2.66
另 一批 PE 3361	1.67
另 一批 PE 3361	3.83
PE 3362	0.59
不同厂出品异相阳膜	5.08—6.02
异相阳膜 ·	1.60
异相阴膜 ·	0.655
CMV	0.00428
AMV	0.00233
涂浆法均相阳膜 · ·	0.0081

* 为上海合成树脂研究所研制；

* * 为国家海洋局第二研究所研制。

考虑到压渗透的影响,对式(3-54),(3-55)进行修正为:

$$\frac{dm}{dt} = (\bar{t}_c + \bar{t}_A - 1) \frac{i}{F} - (K_s^A + K_s^C) \Delta C + \lambda (L_p^A + L_p^C) \Delta P \cdot \Delta C \quad (3-58)$$

$$\frac{dV}{dt} = (\beta_A + \beta_C) I + (K_w^A + K_w^C) \Delta C + (L_p^A + L_p^C) \Delta P \quad (3-59)$$

C 为高压一侧的浓度,当淡室压力高于浓室压力, ΔP 取正值。淡室压力低于浓室, ΔP 取负值。

为了防止浓室溶液向淡室渗透,运行时电渗析器淡室的压力要略高于浓室,虽然要降低产水率,但可使脱盐率不下降。反之当浓室压力高于淡室,浓室的盐分将随溶液一起渗透到淡室而影响脱盐率,为了脱除这部分盐就要用较高的电流,引起电流效率下降。

2. L_p 和膜平均孔径的测定方法

测定池用有机玻璃制成,分上下两室,膜装于其间,用“O”型环密封,膜下面有多孔支撑板以承受压力,上室的液体受到压力时,通过膜的液体流量可由下室毛细管中液体移动速度测得,另一端的活塞可调节毛细管内液体的位置。外加的气体压力源经恒压缓冲室与测定池上室联接,对上室中的液体施加压力,施加的压力从压力表读得,装置如图 3-30a。

图 3-30b 是另一种装置,即只用一个水柱对膜施加压力。测定池上室与一分液漏斗相联,以恒定水位高度。通过膜的液体流量从下室毛细管中测得,根据实际情况可分别选用粗细内径的刻度毛细管。测定液体流过一定体积所需的时间 Δt ,取多次测定的平均值,一般测量结果重复性比较好。

把测得数据代入式(3-62)即可算出 L_p 值。膜的面积取“O”型环内的面积。测出 L_p 值后,再结合测得的膜的体积含水率和湿膜厚度数据,即可算出相应的膜平均孔径值。

离子交换膜平均孔径计算公式为

$$\bar{r} = \sqrt{\frac{24 W t_m \eta}{S \Delta P H}} \quad (3-60)$$

或

$$\bar{r} = \sqrt{\frac{24 \Delta V t_m \eta}{S \Delta \psi_m g h H}} \quad (3-61)$$

因

$$L_p = \frac{\Delta V}{S \Delta P} \quad (3-62)$$

所以

$$\bar{r} = \sqrt{\frac{24 t_m \eta L_p}{H}} \quad (3-63)$$

式中, S ——通过液体的膜面积(cm^2);

η ——液体粘度($\text{Pa} \cdot \text{s}$);

H ——膜的孔率(用小数表示),即体积含水率;

t_m ——膜的厚度(cm);

h ——水柱高(cm);

ψ_w ——液体密度(g/cm^3);

\bar{r} ——膜孔半径(cm)。

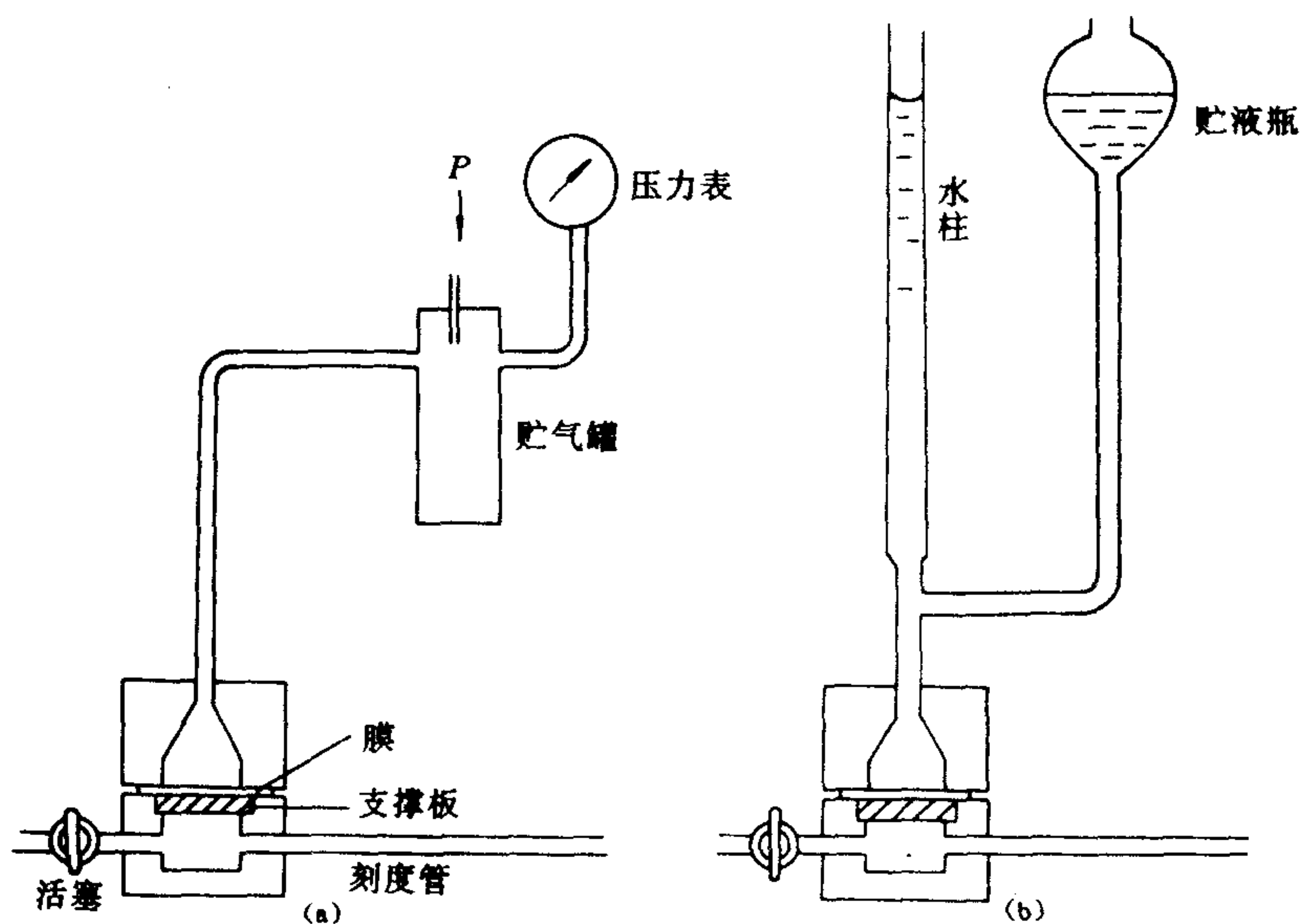


图 3-30 压差渗透系数测定装置

3. 测定结果

一些已测过的离子膜 L_p 值和平均孔径值列于表 3-14。一般异相膜的平均孔径比均相膜大一个数量级。

表 3-14 膜的压差渗透系数 L_p 和平均孔径 r 数据

膜种类	测定温度 (°C)	水的粘度 η (Pa·S)	测定膜面积 A (cm ²)	孔率 H	湿膜厚 t_m (cm)	水通过膜的体积 ΔV (cm ³)	平均测定时间 t (s)	测定压力 P (atm)	水压差透过率 L_p **	膜平均孔半径值 r (cm)
上化厂 3361 (批号 1)*	18	1.6559×10^{-3}	6.15	0.7430	0.071	0.1	22	1	2.66	4.3×10^{-8}
上化厂 3361 (批号 2)		1×10^{-3}	4.9	0.534	0.076	0.1	22	2	1.67	3.9×10^{-8}
上化厂 3361 (批号 3)		1×10^{-3}	4.9	0.539	0.076	0.1	9.6	2	3.83	6.0×10^{-8}
其他厂 3361	13.5	1.171×10^{-3}	4.9	0.527	0.083	0.02	54.6	0.053	5.08	7.98×10^{-8}
其他厂 3361	13.5	1.171×10^{-3}	4.9	0.514	0.0765	0.02	44.4	0.053	6.02	8.6×10^{-8}
上海树脂所阳膜*	12.5	1.2363×10^{-3}	4.9	0.40	0.0475	0.02	173	0.053	1.60	4.0×10^{-8}
上化厂 3362	18	1.0559×10^{-3}	6.15	0.3835	0.051	0.02	19.8	1	0.59	2.4×10^{-8}
上海树脂所阴膜	12.5	1.2363×10^{-3}	4.9	0.462	0.064	0.02	423	0.053	0.655	2.76×10^{-8}
EPA-1 环氧阴膜	9	1.3462×10^{-3}	4.9	0.154	0.0125	0.02	26.6	1	0.552	2.01×10^{-8}
CMV	11	1.2713×10^{-3}	4.9	0.292	0.0145	0.02	1494	2.3	0.00428	1.34×10^{-9}
AMV	10	1.3077×10^{-3}	4.9	0.184	0.0115	0.02	2526	2.5	0.00233	1.13×10^{-9}
海洋二所涂浆法 氯乙烯均相膜*	11	1.2713×10^{-3}	4.9	0.146	0.0125	0.02	726	2.5	0.0081	2.42×10^{-9}

* “上化厂”即上海化工厂,“海洋二所”即国家海洋局第二研究所,“上海树脂所”即上海合成树脂研究所;

** 水压差透过率 L_p 的单位为 $[cm^3/(h \cdot atm \cdot cm^2)]$ 。

第七节 膜性能综合测试装置及其应用

膜性能综合测试装置可看作是一种多功能的微型电渗析器,可以对膜的某些性能及实际料液的分离效果进行测定,也可以测定离子的选择透过性或作为如膜污染、极化等理论研究的手段。采用膜综合测定装置使测定变得快速、准确,而且节约料液和膜面积。

一、膜性能综合测试装置

该实验装置有两部分组成:测定槽和恒流电流。测定槽见图 3-31。

测试槽中的各隔室和膜可根据需要进行不同方式的组装,并且拆装方便。两端是装有涂钽钛丝电极的极室槽,中间可任意组合成三至五个隔室槽作浓室或淡室。隔室槽间装有离子交换膜,并有橡皮垫圈密封,以防液体渗漏。膜的通电面积为 $20cm^2$ 。槽的四周有四个孔,穿以螺纹杆,用螺帽把各槽室压紧。每个隔室槽的上面还有两个孔,可装鲁金毛细管,测量通过电流时膜电位的变化;或装电导电极,测量槽室内溶液电阻的变化;或装温度计测量槽室内溶液温度的变化;或塞以橡皮塞,待实验完后,打开塞子,用移液管取出槽室内溶液,进行化学分析,测定其组分的变化。开此两孔给实验带来很大方便。每个槽室内可装一定毫升数的溶液。本测试槽规定每室装 100ml 溶液,以利于分析测试和比较。

为了使槽室内液体产生流动,每个槽室装有一个微型马达搅拌器。这样槽室厚度就要大一些,当脱盐到相当程度时,溶液的电阻增加很大,使整个装置电压升高很多,为此我们特别设计了恒电流源,此恒流电源输出电压在 0—250V 之间,电流在 0—1000mA 之间。不管隔室槽内溶液浓度怎样变化,整个测定槽的电流始终保持恒定。

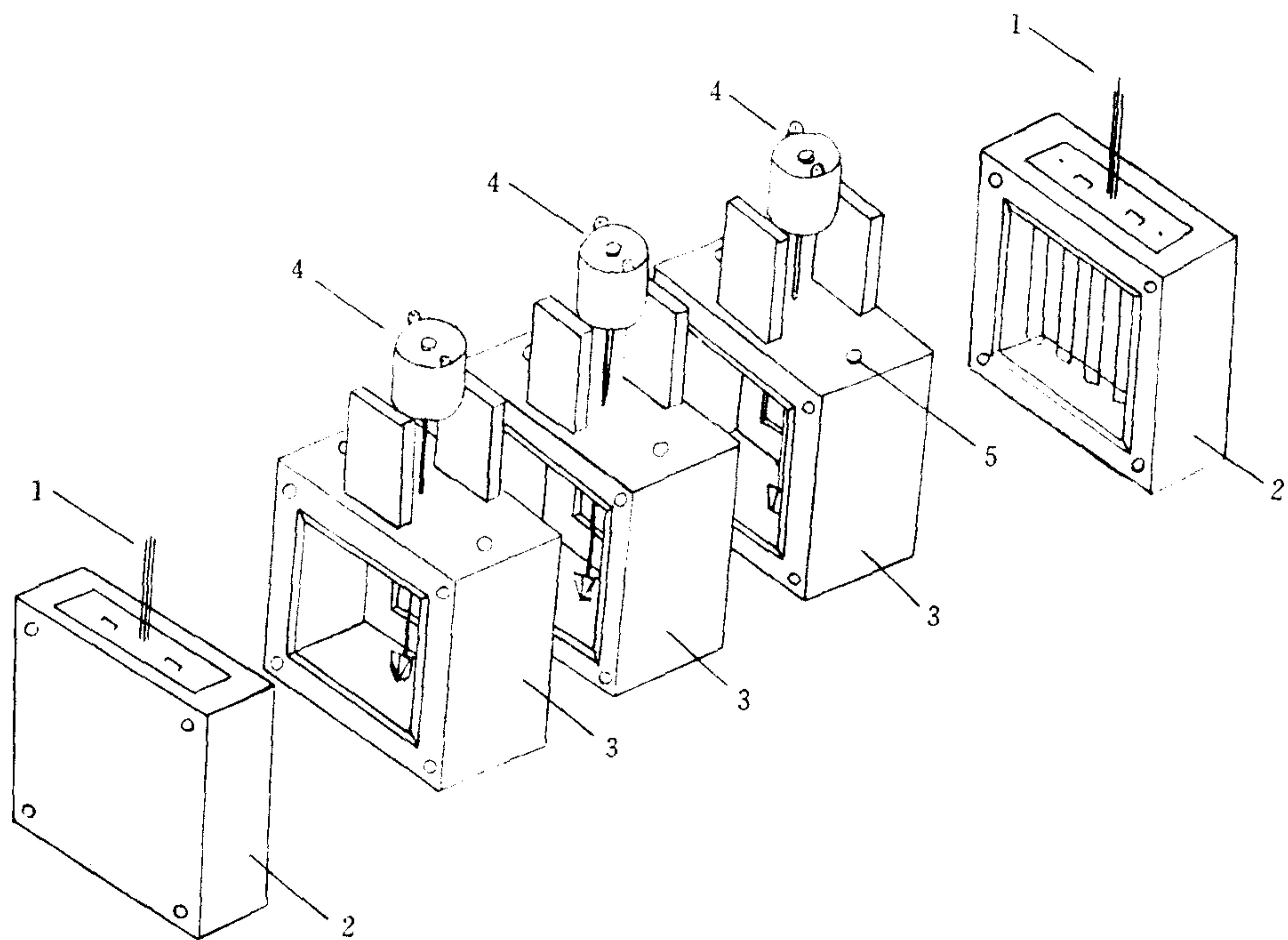


图 3-31 膜性能测试槽

1. 钛涂钎电极； 2. 电极框； 3. 槽室； 4. 搅拌器； 5. 开孔

二、膜脱盐性能的比较

测试槽组装方式见图 3-32。

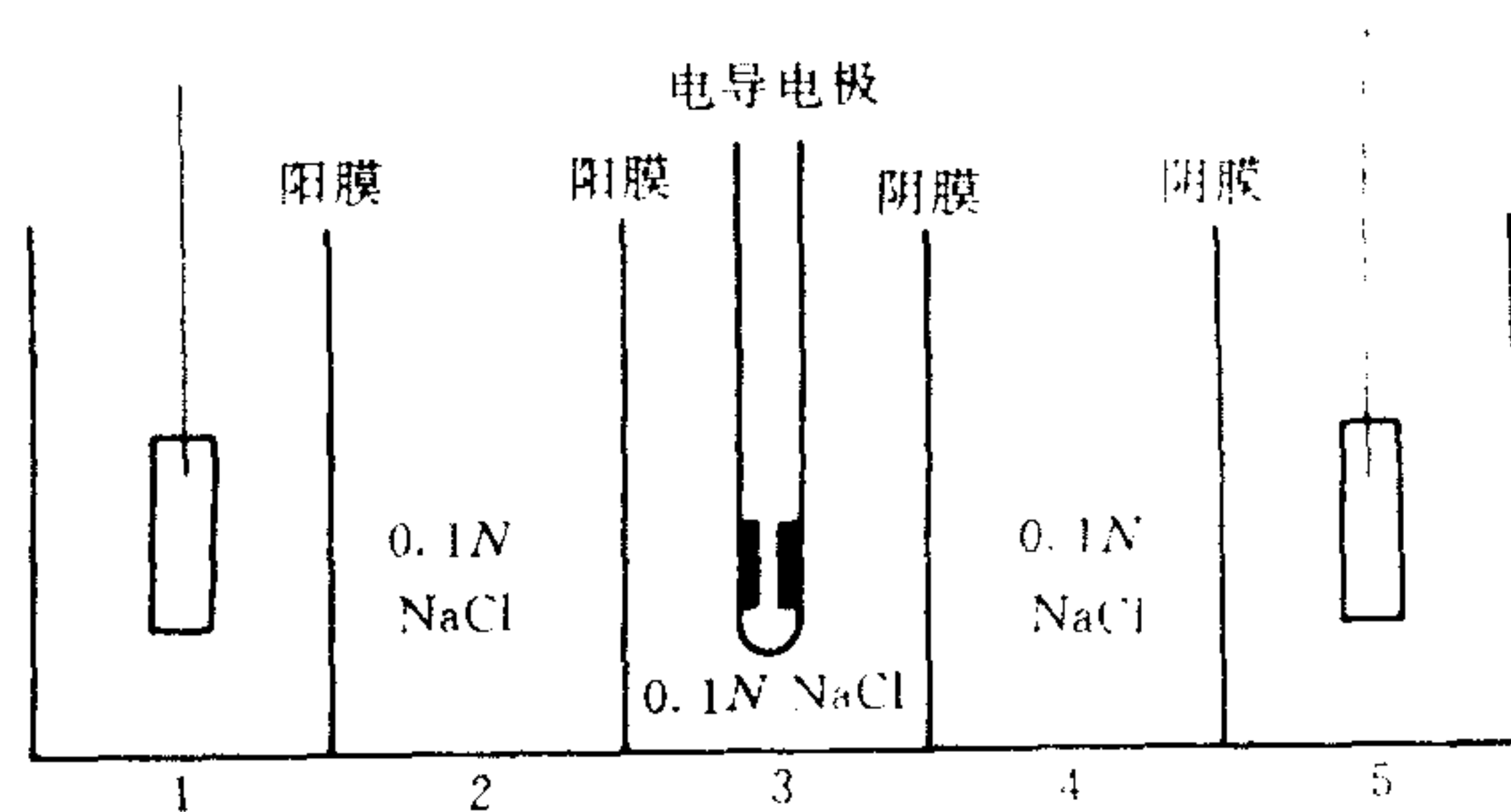


图 3-32 测试槽组装方式示意

定量的方法是在脱盐室 3 中准确加入 $V_0=100\text{ml}$ 浓度为 C_0 的溶液,以恒定电流通电,通电时间为 t ,准确量出了室中溶液的总体积,再测出通电后溶液的浓度 C_1 和体积 V_1 ,所以总的盐量变化为 $\Delta m=C_0V_0-C_1V_1$,电流效率为:

$$\eta = \frac{\Delta m}{iSt} = \frac{\Delta mF}{iSt} \quad (3-64)$$

式中, i ——电流密度;

S ——膜面积;

t ——通电时间;

η ——单个膜对的电流效率。

对稀溶液脱盐来说,忽略溶液体积的变化, $V_0 = V$, 于是脱盐率为:

$$\begin{aligned}\varepsilon &= \frac{C_0 V_0 - C_1 V_1}{V_0 C_0} = \frac{\Delta m}{V_0 C_0} \\ &= \frac{C_0 - C_1}{C_0} = \frac{\Delta C}{C_0}\end{aligned}$$

为了比较两种阳膜的脱盐性能或电流效率,需用同一张阴膜配对,根据实验结果进行比较。

此外,还可以用测电导的方法测定膜的脱盐性能。若测试槽中装入溶液的体积 V_0 与浓度 C_0 为已知时,记录下脱盐到 C_1 的恒电流值与通电时间 t_1 ,可根据法拉第定律计算在上述已知条件下的理论通电时间 t_0 ,则电流效率 η 可以下式计算:

$$\eta = \frac{t_0}{t_1} \quad (3-65)$$

此法也可以用于比较膜对质量的优劣。性能不好的膜,所需实际脱盐时间长。 C_0, C_1 均用电导仪给出的溶液电导率指示。

三、膜选择透过系数的测定

1. 测定原理

膜对同种电荷离子的选择透过系数 T_i 的测定原理由图 3-33 所示。

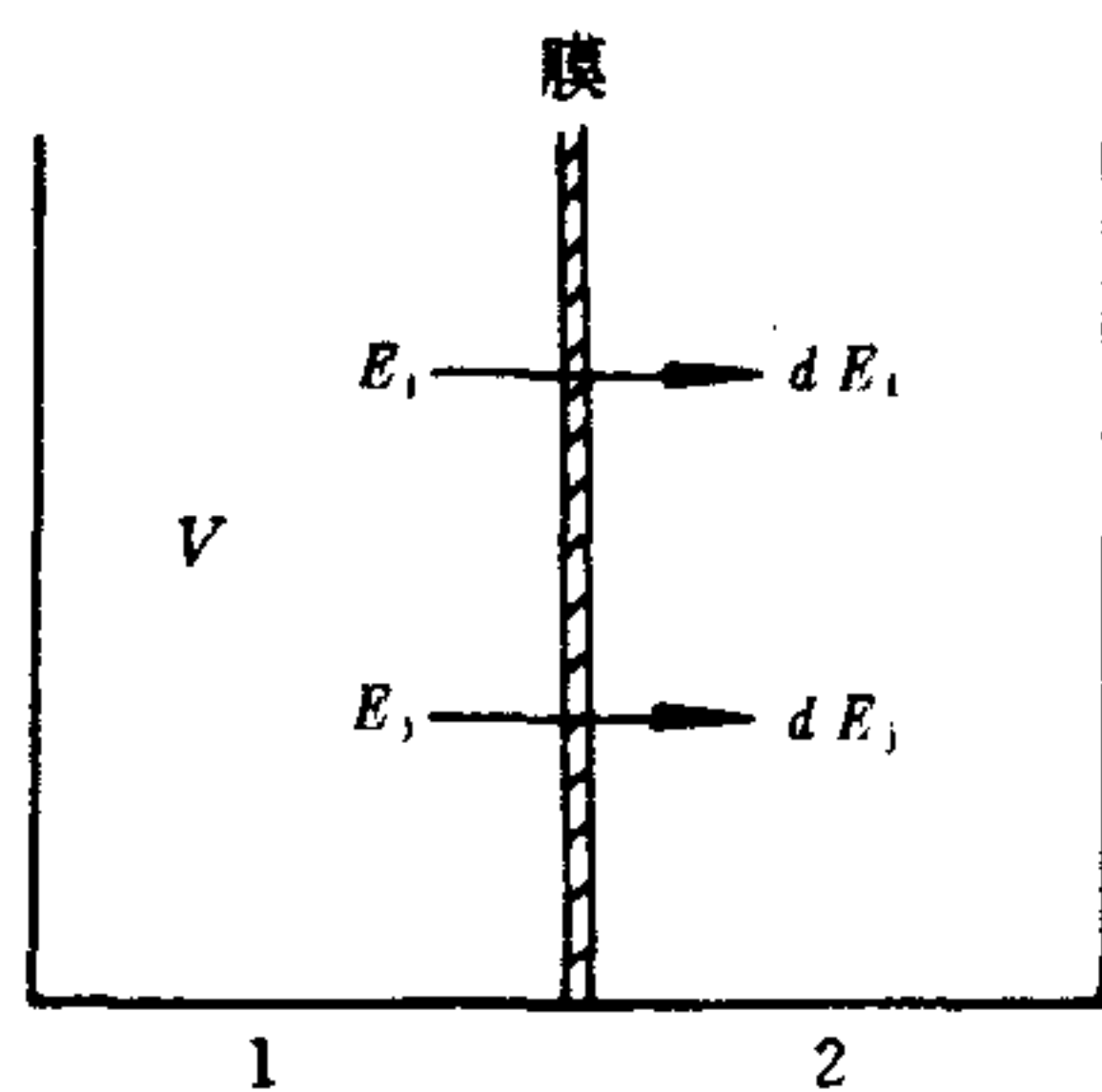


图 3-33 T_i 测试原理图

通电时室 1 内 i, j 两种离子同时通过膜,透过的离子当量数用 E 表示;室 1 内溶液体积为 V ; i, j 两种离子当量浓度分别为:

$$N_i = \frac{E_i}{V}, N_j = \frac{E_j}{V}, \text{脚注 } i, j \text{ 表示 } i, j \text{ 两种离子。}$$

通电后,由室 1 迁到室 2 的离子量分别为 dE_i 和 dE_j ,因为离子的迁移量和迁移数 t 成正比,所以

$$\frac{-dE_j}{-dE_i} = \frac{t_j}{t_i} \quad (3-66)$$

膜的选择透过系数定义为:

$$T_j = \frac{\frac{t_j}{N_j}}{\frac{t_i}{N_i}} = \frac{t_j \cdot N_i}{t_i \cdot N_j}$$

所以

$$\frac{t_j}{t_i} = T_j \cdot \frac{N_j}{N_i} \quad (3-67)$$

若通电前后室 1 体积 V 不变,则

$$\frac{-dE_j}{-dE_i} = \frac{-d(N_j \cdot V)}{-d(N_i \cdot V)} = \frac{dN_j}{dN_i} \quad (3-68)$$

将式(3-67)和(3-68)相关联,得

$$\begin{aligned} \frac{dN_j}{dN_i} &= T_j \cdot \frac{N_j}{N_i} \\ \frac{dN_j}{N_j} &= T_j \cdot \frac{dN_i}{N_i} \end{aligned} \quad (3-69)$$

两边积分

$$\int \frac{dN_j}{N_j} = T_j \int \frac{dN_i}{N_i}$$

室 1 通电前离子的原始浓度为 $[N]_0$,通电时间为 t 后浓度变为 $[N]_t$,从 $[N]_0 \rightarrow [N]_t$,定积分得:

$$\begin{aligned} [\ln[N_j]]_0^t &= T_j [\ln[N_i]]_0^t \\ \ln[N_j]_t - \ln[N_j]_0 &= T_j \{\ln[N_i]_t - \ln[N_i]_0\} \end{aligned}$$

$$\ln \frac{[N_j]_t}{[N_j]_0} = T_j \ln \frac{[N_i]_t}{[N_i]_0}$$

所以

$$T_j = \frac{\ln \frac{[N_j]_t}{[N_j]_0}}{\ln \frac{[N_i]_t}{[N_i]_0}} = \frac{\ln \frac{[N_j]_t}{[N_j]_0}}{\ln \frac{[N_i]_t}{[N_i]_0}} \quad (3-70)$$

有的文献报道,测 T_j 是用大量液体循环,以维持室 1 中通电前后离子浓度不变,然后分析室 2 中 i, j 离子浓度的增加,以下式计算:

$$T_j = \frac{\frac{\Delta N_j}{N_j}}{\frac{\Delta N_i}{N_i}} \quad (3-71)$$

在我们实验条件下,室 1 内溶液体积有限,我们认为用式(3-70)计算结果较为正确。

计算电流效率的公式为：

$$\eta = 96500 \times \frac{\{[N_i]_0 - [N_i]_t\} + \{[N_i]_0 - [N_i]_t\}}{It} \times \frac{100}{1000} \quad (3-72)$$

式中, I 为电流强度(A); t 为通电时间(s)。

实验时,向室 1,2 准确加入 100ml 溶液,故乘以 100/1000。

2. 测定槽的组装方式

如测定阳膜的 $T_{Na^+}^{Ca^{2+}}$ 用如图 3-34 组装方式。

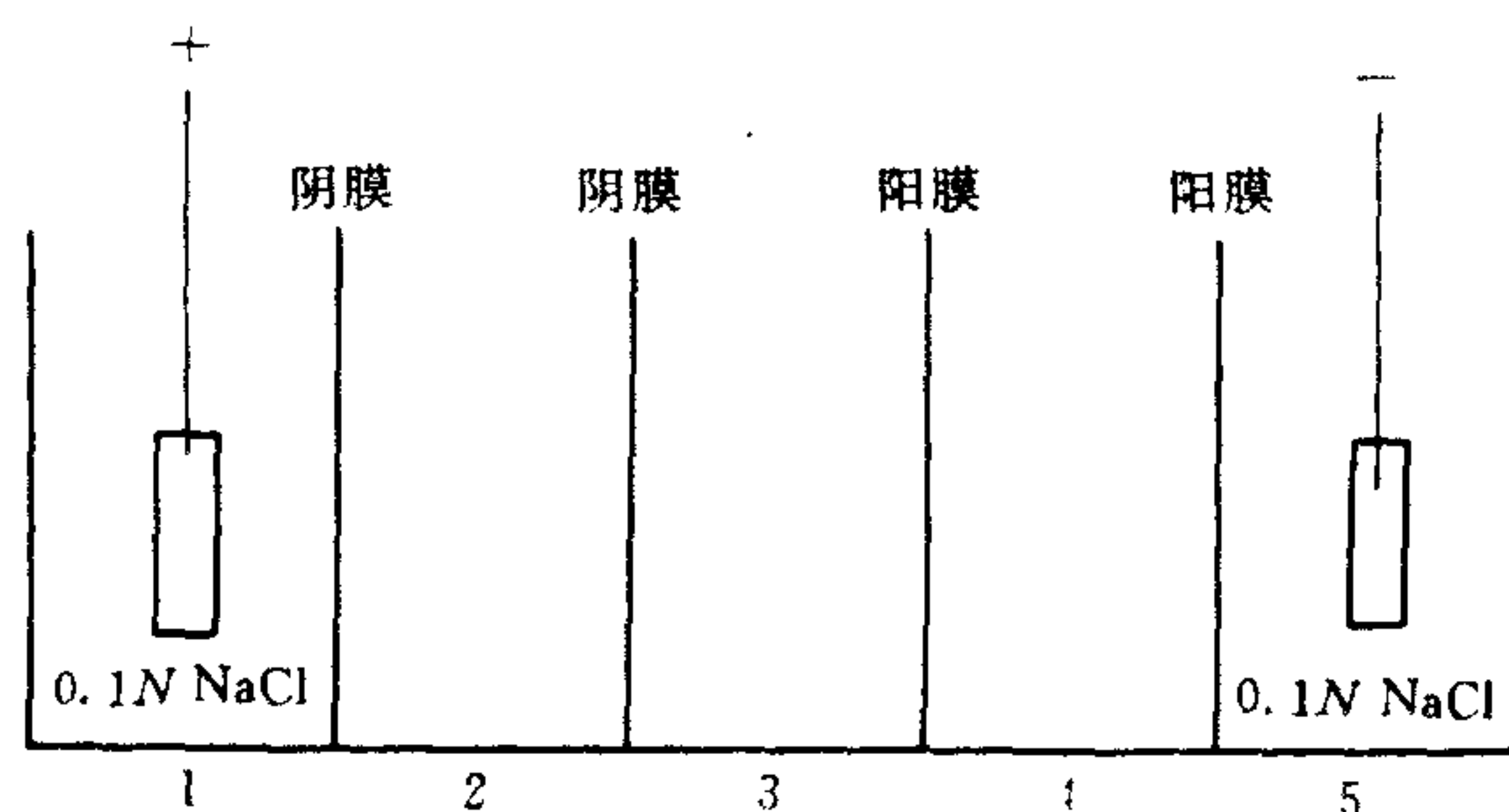


图 3-34 测定阳膜 T_l 测试槽组装示意

室 3 灌入 $CaCl_2, NaCl$ 混合液 100ml; 室 2, 4 也各灌入与室 3 同样成分的溶液 100ml。通电一定时间后,打开室 3 隔壁槽上的橡皮塞,用移液管取样分析,测定 Ca^{2+} 和 Na^+ 的浓度。

同理测定阴膜的 $T_{Cl^-}^{SO_4^{2-}}$ 用如下组装方式,见图 3-35。

正确测定通电前后 SO_4^{2-} 和 Cl^- 的浓度,进行计算。 Cl^- 用 $AgNO_3$ 滴定, SO_4^{2-} 用 $BaCl_2$ 滴定, Ca^{2+} 用 EDTA 进行电导滴定, Na^+ 用当量平衡进行计算。

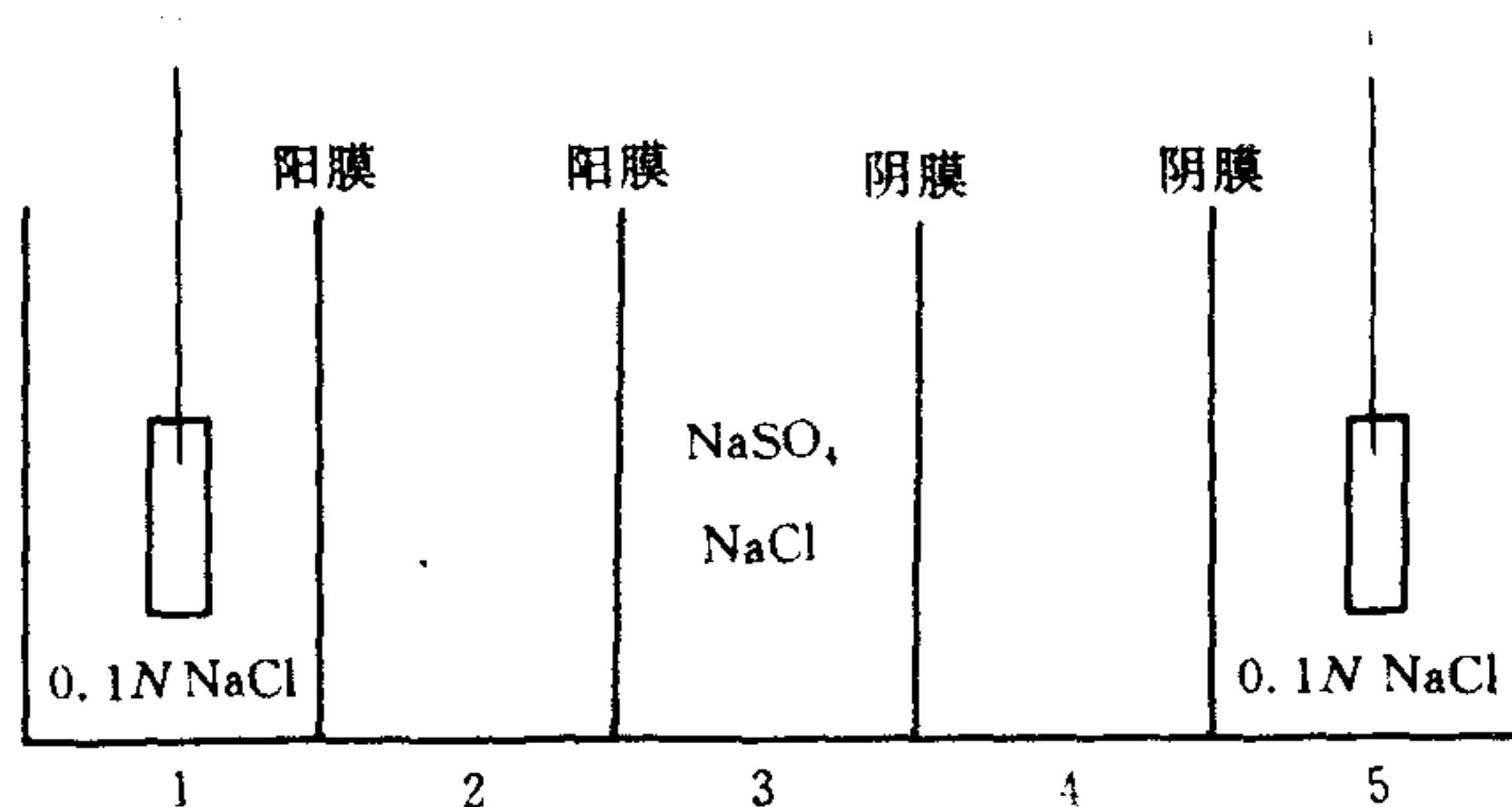


图 3-35 测定阴膜 T_l 测试槽组装示意

3. 实验结果

表 3-15 为测出的几种膜的 T_l 的典型结果。对阴膜来说,在总含盐量较小的浓度时膜的 $T_{Cl^-}^{SO_4^{2-}}$ 值较大,溶液中总含盐量浓度大时 $T_{Cl^-}^{SO_4^{2-}}$ 值下降,即 SO_4^{2-} 透过率下降。对使用含强、弱混合碱型的阴树脂做成的阴膜(如上海合成树脂研究所研制的异相阴膜) $T_{Cl^-}^{SO_4^{2-}}$ 值较大。

苯乙烯异相阳膜经表面涂液处理后,可抑制二价离子的透过量,即 $T_{Na^+}^{Ca^{2+}}$ 值下降。

表 3-15 T_i^j 测定数据

实验条件					离子浓度(N)				计算结果		
总电流 (mA)	电流密度 (mA/cm ²)	通电时间 (min)	膜种类	配对膜	[SO ₄ ²⁻] ₀	[SO ₄ ²⁻] _i	[Cl ⁻] ₀	[Cl ⁻] _i	按式(3-70) 计算 $T_{Cl}^{SO_4^{2-}}$	按式(3-71) 计算 $T_{Cl}^{SO_4^{2-}}$	电流效率 η
200	10	30	PE 3362 阴膜	3361 阳膜	0.046	0.030	0.05	0.0304	0.859	0.887	0.954
200	10	30	海洋二所 涂浆法阴膜	3361 阳膜	0.044	0.030	0.04905	0.0275	0.662	0.724	0.953
500	25	60	PE 3362 阴膜	3361 阳膜	0.312	0.256	0.2914	0.1805	0.413	0.472	0.895
500	25	60	海洋二所 涂浆法阴膜	3361 阳膜	0.312	0.252	0.2914	0.1707	0.3993	0.464	0.969
500	25	60	上海树脂所混合 碱性阴膜(厚)	3361 阳膜	0.312	0.228	0.2914	0.20	0.833	0.858	0.9405
500	25	60	上海树脂所混合 碱性阴膜(薄)	3361 阳膜	0.312	0.232	0.2914	0.1933	0.722	0.762	0.955
总电流 (mA)	电流密度 (mA/cm ²)	通电时间 (min)	膜种类	配对膜	[Ca ²⁺] ₀	[Ca ²⁺] _i	[Na ⁺] ₀	[Na ⁺] _i	$T_{Na}^{Ca^{2+}}$	$T_{Na}^{Ca^{2+}}$	η
200	10	30	3361 阳膜	3362 阴膜	0.042	0.0186	0.0463	0.0344	2.74	1.94	0.946
200	10	30	3361 阳膜*	3362 阴膜	0.042	0.0224	0.0463	0.0306	1.56	1.38	0.95
200	10	30	3361 阳膜*	3362 阴膜	0.0438	0.0216	0.0455	0.0323	2.06	1.75	0.95

* 进行表面涂层处理。

四、进行电渗析分离的可行性实验

本装置可对溶液中混合离子进行分离的可行性实验,确认分离的可行性与主要技术关键。在此实验基础上,进一步再在电渗析器上进行放大实验。

曾用此测定槽进行过几种有机料液的脱盐可行性实验。实验过程中发现整个槽电压不断升高,用鲁金毛细管测出阳膜的电位基本不上升,主要是阴膜的电位不断上升,说明阴膜

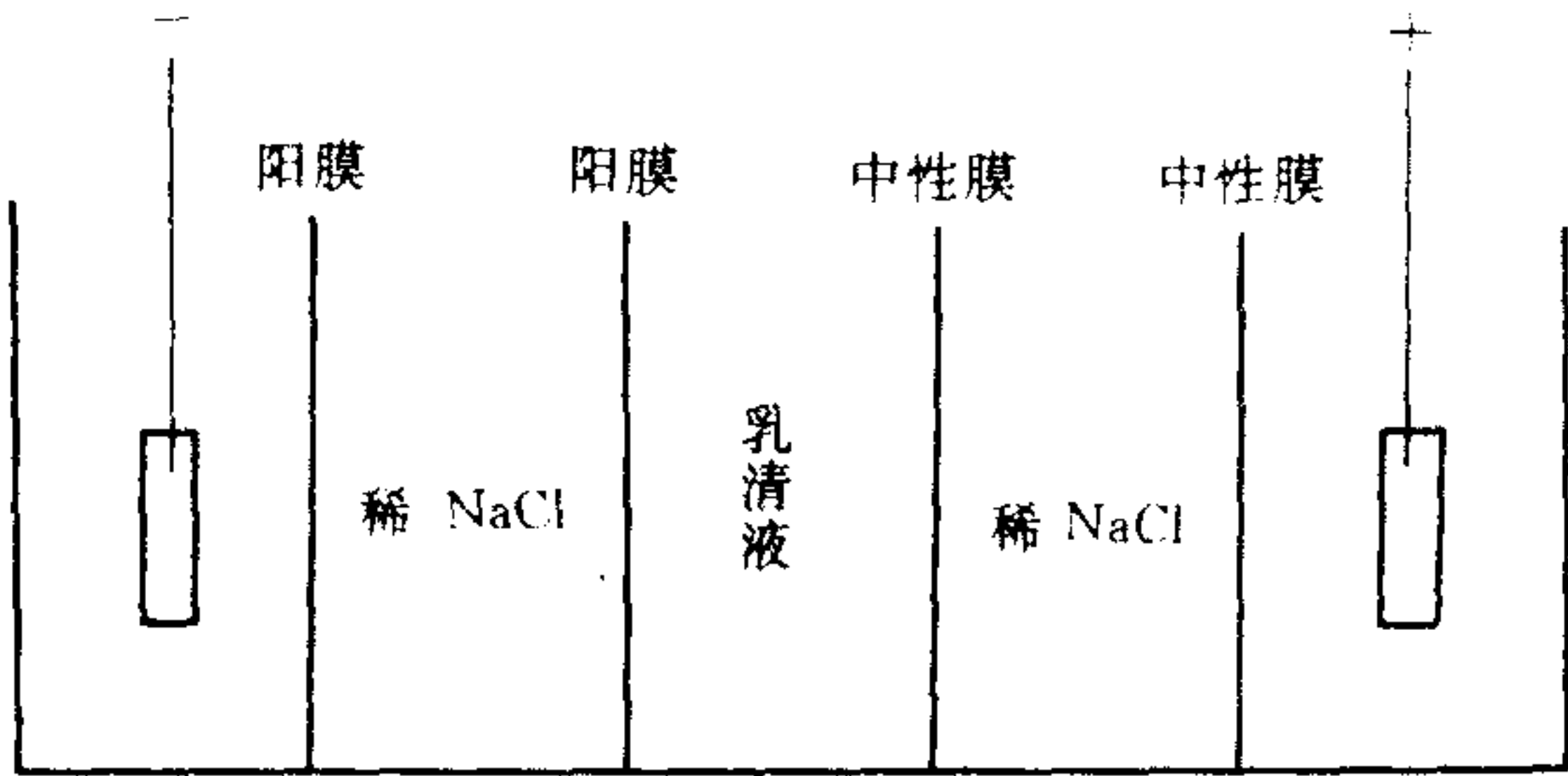


图 3-36 乳清脱盐测试槽
(通电电流 400mA)

有机物质污染严重。为此用中性膜代替阴膜进行实验,以观察试验现象。如乳清脱盐实验,测试槽按图 3-36 组装。

改用中性膜后,槽电压稳定,拆槽检查未见中性膜被污染。把电导电极插入乳清液隔室槽中,比较用两种膜时的脱盐效果,实验时电流都相同,记下不同时间的电导值,如图 3-37 所示。

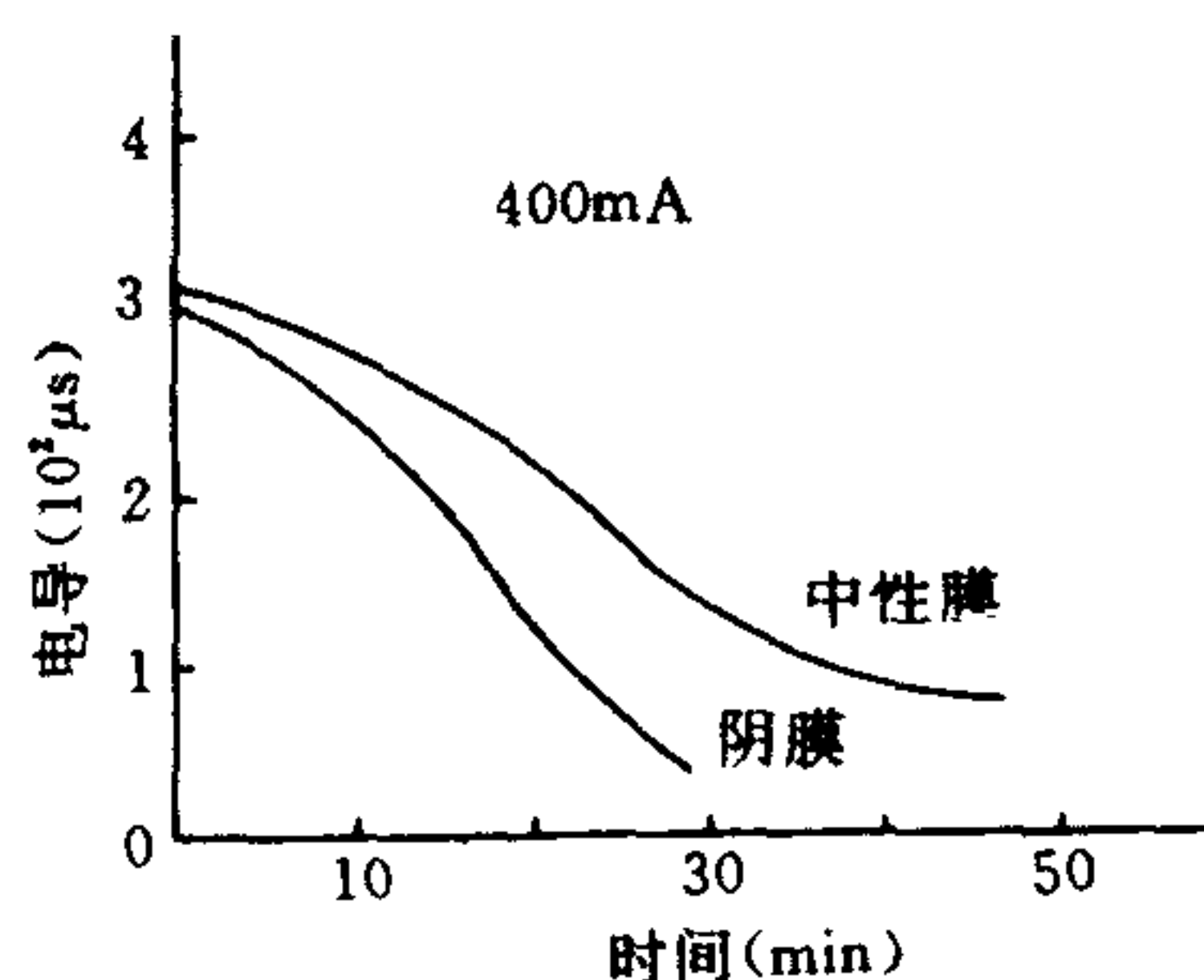


图 3-37 乳清脱盐试验结果

虽然用中性膜脱盐效率低、脱盐时间延长,但操作稳定,由于膜没有被污染,槽电压低,用中性膜脱盐的电耗并不比用阴膜高。实验表明,有机物的电渗析脱盐,其关键是解决阴膜污染问题。

五、膜污染和极化试验中的应用

1. 膜电位测定装置

研究膜的污染和极化都需要测定膜电位的变化。利用槽上部的两个孔,插入鲁金毛细管,可测定通电时膜两边的两根毛细管尖端间的电位变化。鲁金毛细管上端为一直玻璃管,下端联接一弯曲塑料细管,中部紧套一有机玻璃环,转动此环可调节塑料毛细管的尖端与膜的距离到最小。塑料管有一定弹性,即使触及膜也不致把膜刺破。从玻璃管上端放入一支饱和甘汞电极,用数字电压表测量两支甘汞电极间的电位,所测得两根毛细管尖端间的电位即表示电流通过膜时的电位。膜电位测定装置如图 3-38 所示。

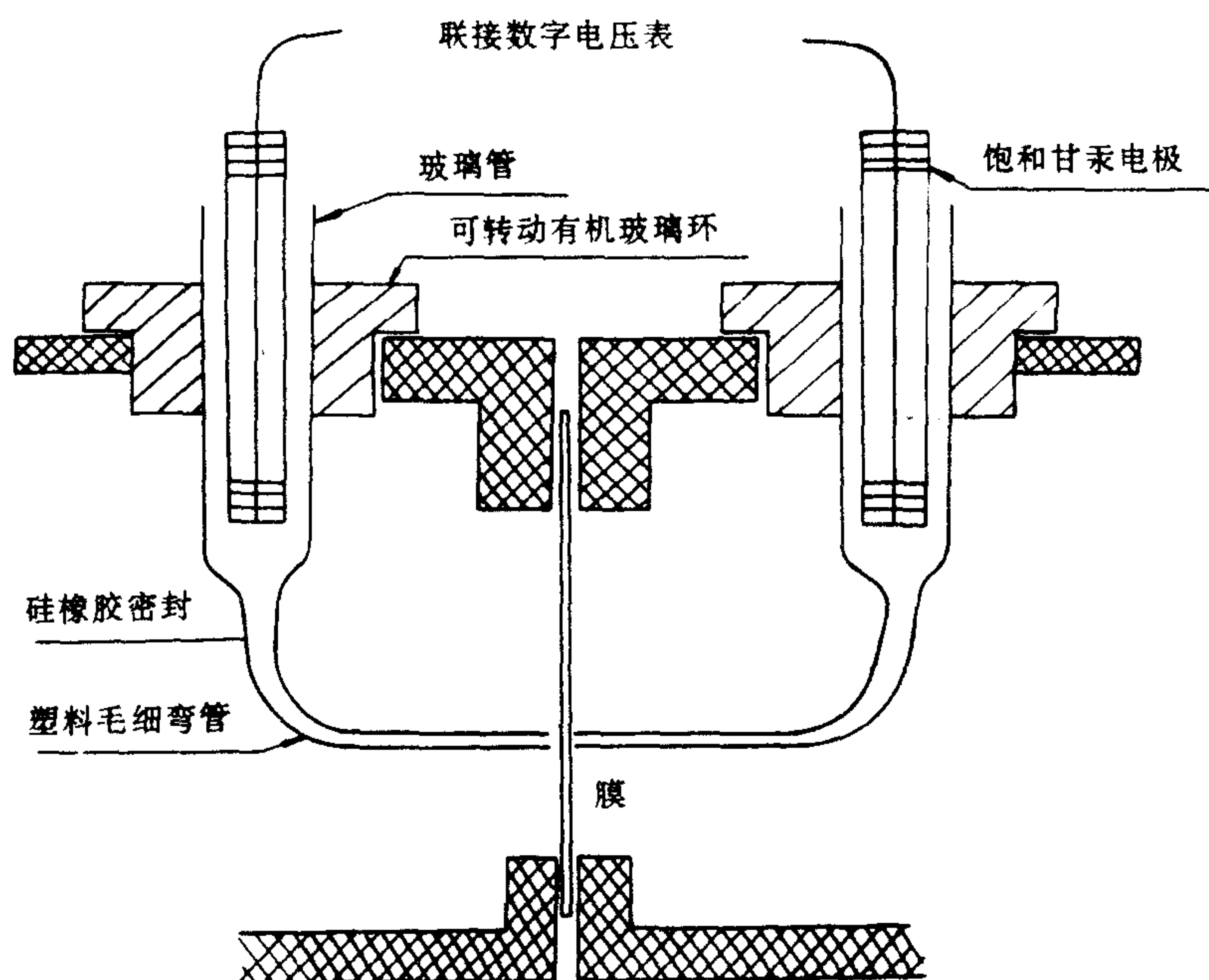


图 3-38 膜电位测定装置

2. 膜污染的试验研究

测膜污染时,测试槽如图 3-39 组装,内含一张阳膜和一张阴膜,3 室内每次装 115ml 十二烷基苯磺酸钠含量不同的 0.1N NaCl 溶液。室 2,4 内均装入 0.1N 纯 NaCl 溶液。每次实验都用新膜,以恒定的 200mA 电流通电,在各隔室的搅拌器都在搅拌的情况下,测定不同时间膜电位的变化。实验结果见图 3-40。

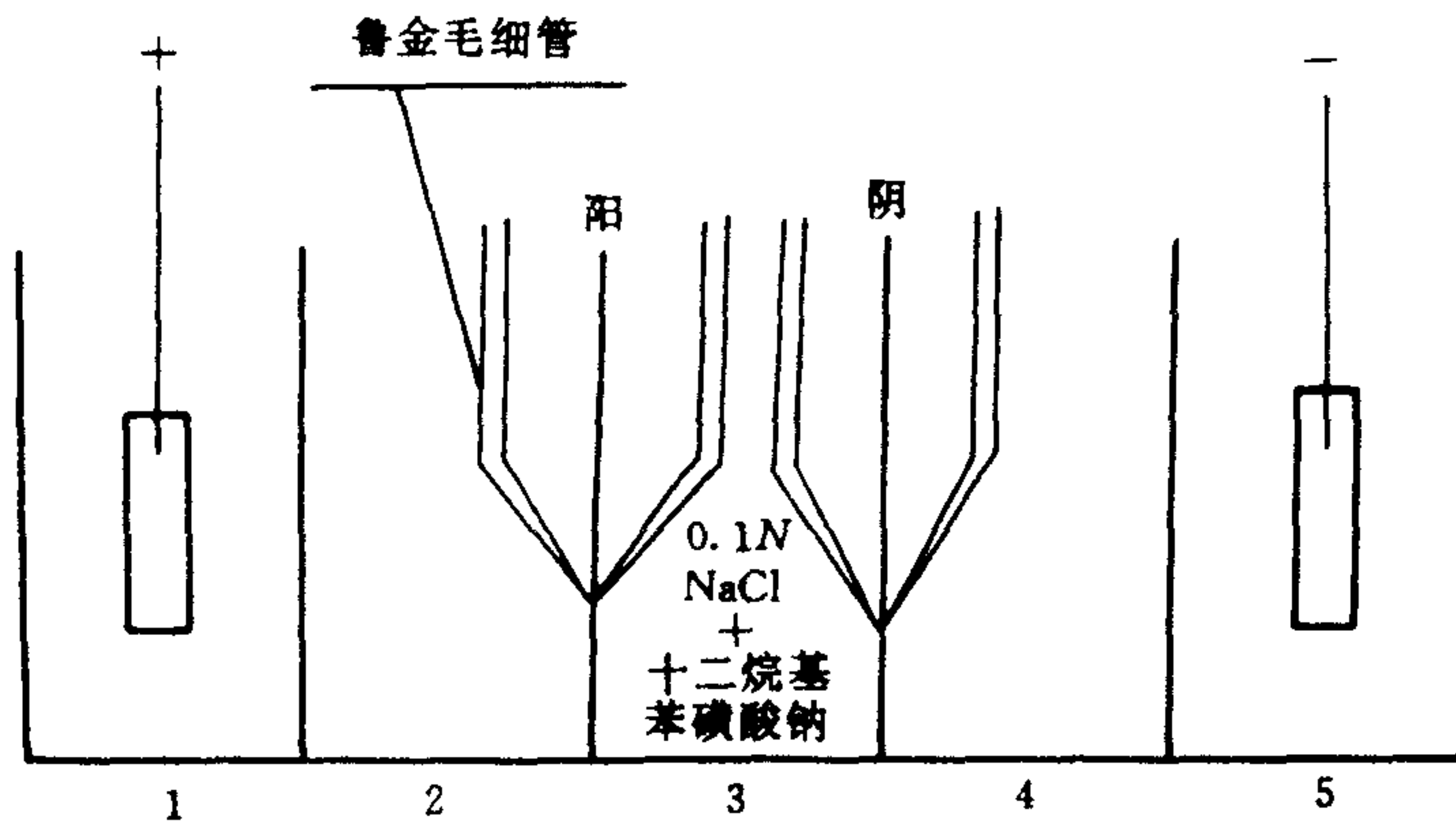


图 3-39 膜污染测试槽

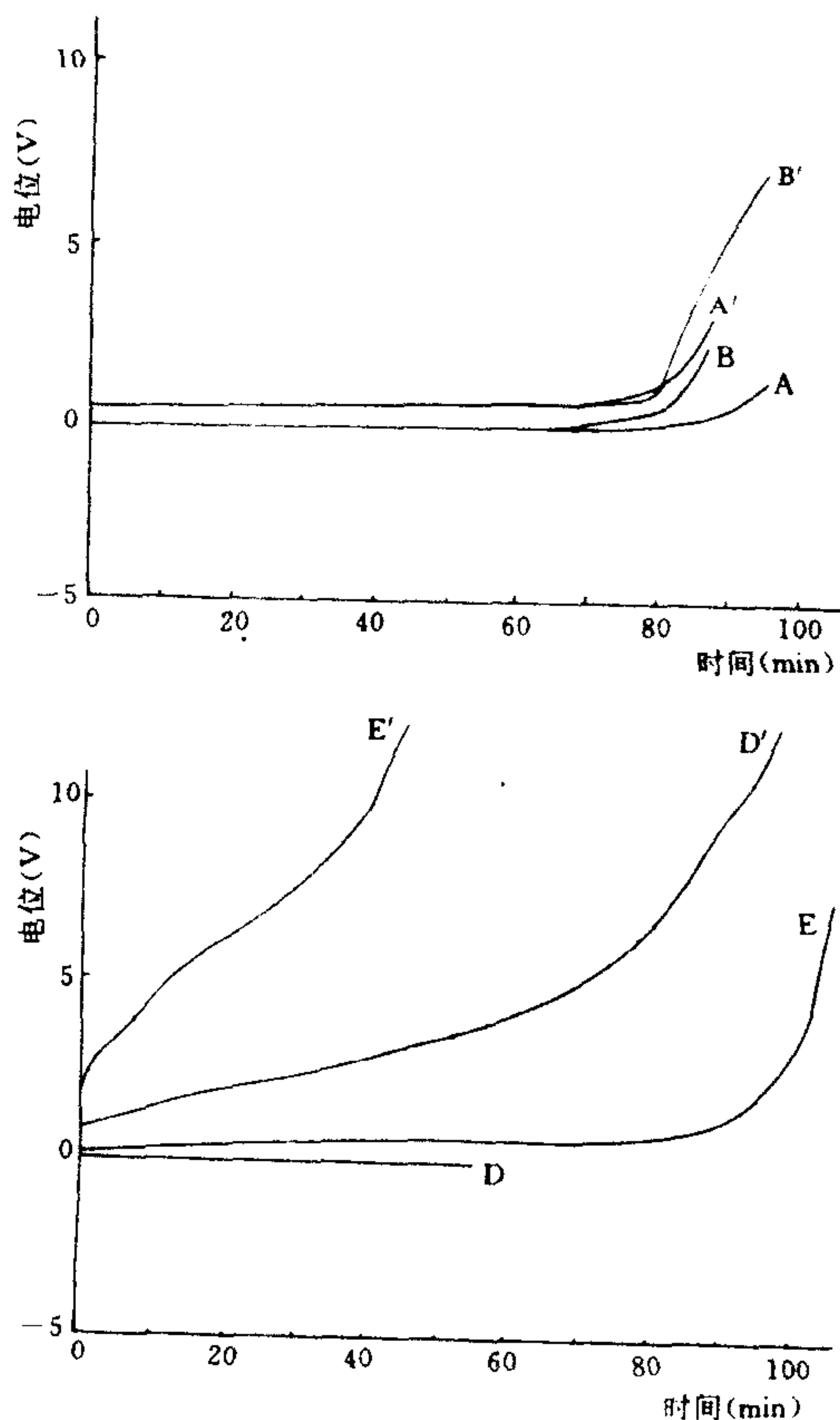


图 3-40 膜电位随时间的变化曲线

A, B, D, E 为阳极膜电位随时间变化曲线, A', B', D', E' 为阴极膜电位随时间变化曲线

A, A': 空白液; B, B': 20mg/L; D, D': 200mg/L; E, E': 2000mg/L

从膜电位随时间的变化曲线,可知十二烷基苯磺酸钠对阳膜电位影响不大,而对于阴膜,溶液中十二烷基苯磺酸钠浓度增大时,阴膜电位随着时间急剧上升,此说明阴膜被污染的程度越来越厉害,所以通过测量膜电位的变化可以研究膜的污染问题,判别膜的耐污染性能及对膜污染物进行清洗的清洗剂的效果。

3. 膜极化的试验研究

通过测定膜电位的变化来研究极化的装置如图 3-41 所示。在阳膜和阴膜的两侧都装有鲁金毛细管以用于测定膜电位。各测试槽中充满所给定的溶液。为了测得稳定的极化曲线,室 3 未搅拌,室 2,室 4 用马达搅拌器搅拌,同时测取不同电流密度时的阳膜和阴膜的电位。

图 3-42 表示了如上述条件的一组测量结果。可见阳膜的电位比阴膜先上升。阴膜电位上升显然迟后。

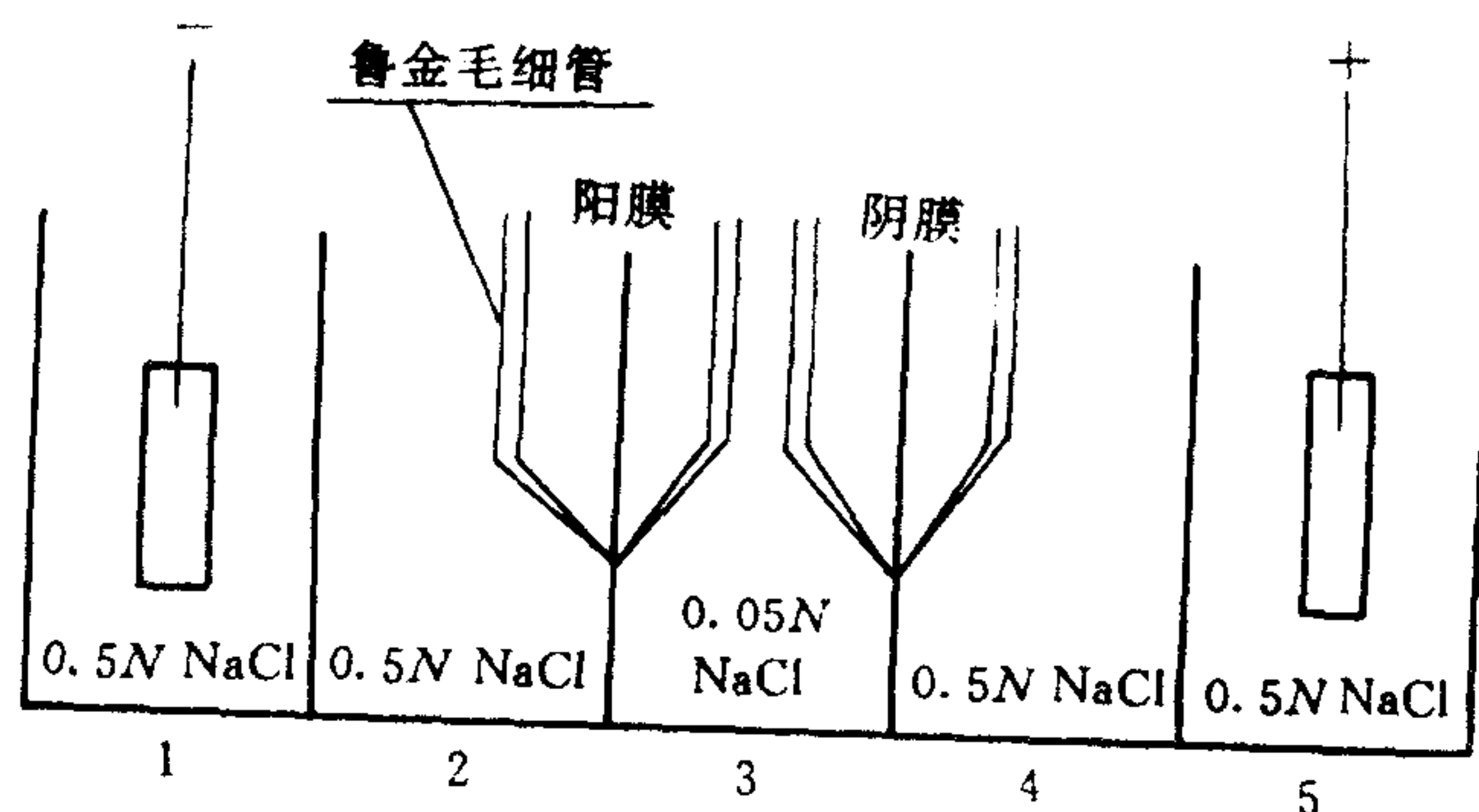


图 3-41 膜极化测试槽

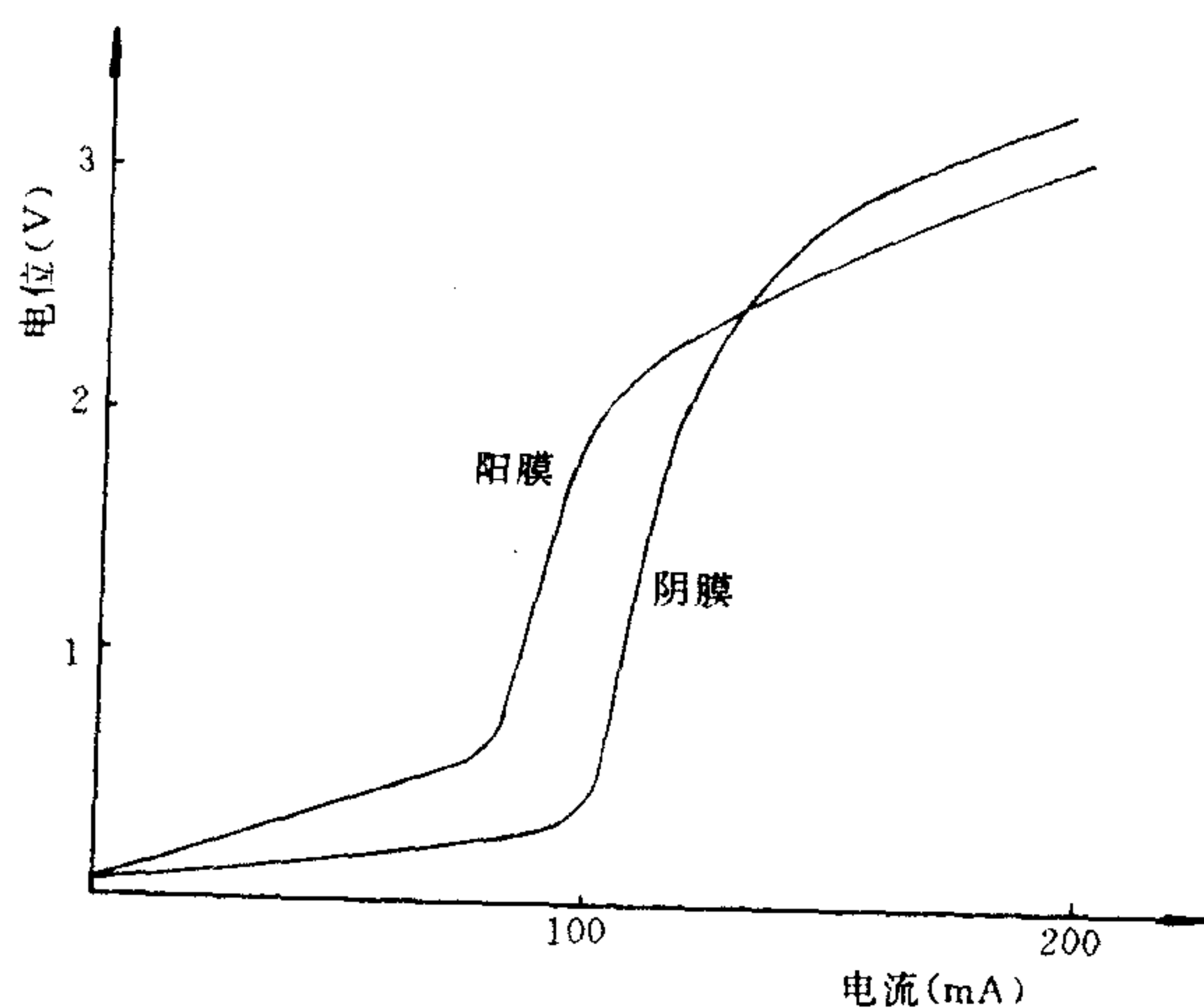


图 3-42 阳、阴膜极化曲线

参 考 文 献

- [1] 小坂勇次郎、清水博,1963,イオン交換膜,共立出版株式会社,117-177.
- [2] 李基森等,1977,离子交换膜,科学出版社,102-171.
- [3] 上海医药工业研究院,1973,离子交换膜性能测定(内部资料).
- [4] 国家海洋局第二海洋研究所,1966,关于离子交换膜性能的测定(内部资料).
- [5] Test Manual for Permselective Membranes,1964,PB. 191575.
- [6] 李 远、徐路辉,1985,离子交换膜分析方法的比较,(内部资料).
- [7] Pusch. W,1977,Ion Exchange Membrane, *International Chem. Eng.*,17(1):62-70.
- [8] 莫剑雄、刘淑敏,1986,电导电极测定离子交换膜的电阻,水处理技术,12(2):84-88.
- [9] 莫剑雄、刘淑敏,1986,膜电位和膜内离子迁移数测量方法的改进,净水技术,(4):5-8.
- [10] 莫剑雄,1989,离子膜的传质特性参数对电渗析性能的影响,净水技术,(2):9-14.
- [11] 系井 滋,1981,イオン交換樹脂膜の性能评价法,膜(Membrane),6(3):185-196.
- [12] 王振堃,1986,离子交换膜——制备、性能及应用,化学工业出版社,181-237.
- [13] 邢宜德等,1980,离子膜性能的研究(1)测定离子交换膜扩散系数的方法,海水淡化,6(1):72-76.
- [14] 莫剑雄,1989,电解质通过离子交换膜的扩散系数测定,水处理技术,15(2):68-73.
- [15] 柯 宁,R.,1960,离子交换树脂,科学出版社,198-208.
- [16] 田中良修,1985,イオン交換膜および電透析現象に関する電気化学的検討,日本海水学会志,38(5):257-282.

第四章 电渗析过程理论基础

第一节 离子透过膜的迁移行为

一、离子透过膜的选择性迁移

在应用电渗析过程中,为了从原料液达到所期望的产品液的质量或纯度,了解离子透过膜的迁移行为是非常必要的。然而,由于膜选择透过离子的机理非常复杂,虽在电渗析投入应用的初期便不断进行试验研究,但至今仍有不甚明了的问题。

如电渗析水处理过程所处理的溶液体系并非仅含单一电解质,一般都为含多种离子的复杂电解质溶液体系。迄今研究表明,在电渗析过程中,各种离子的脱除速率并非相同。它们的脱除量之比也不等于它们在原水中的浓度比。以海水淡化为例^[1],大部分主要离子的迁移速率都比较快,因而都容易被脱除。如 K^+ , Na^+ , Sr^{2+} 及大多数碱土金属离子等。其中, K^+ 的脱除速率最高。 Br^- 离子在电渗析初期,脱除速率较快,但之后,渐渐地慢起来。与之相反, SO_4^{2-} 初期脱除虽然较困难,但随着脱盐率的升高,脱除速率显著增大了。如果以 Cl^- 离子的脱除速率为比较基准,那么海水中溶解的主要离子的电渗析迁移行为如图 4-1 所示。

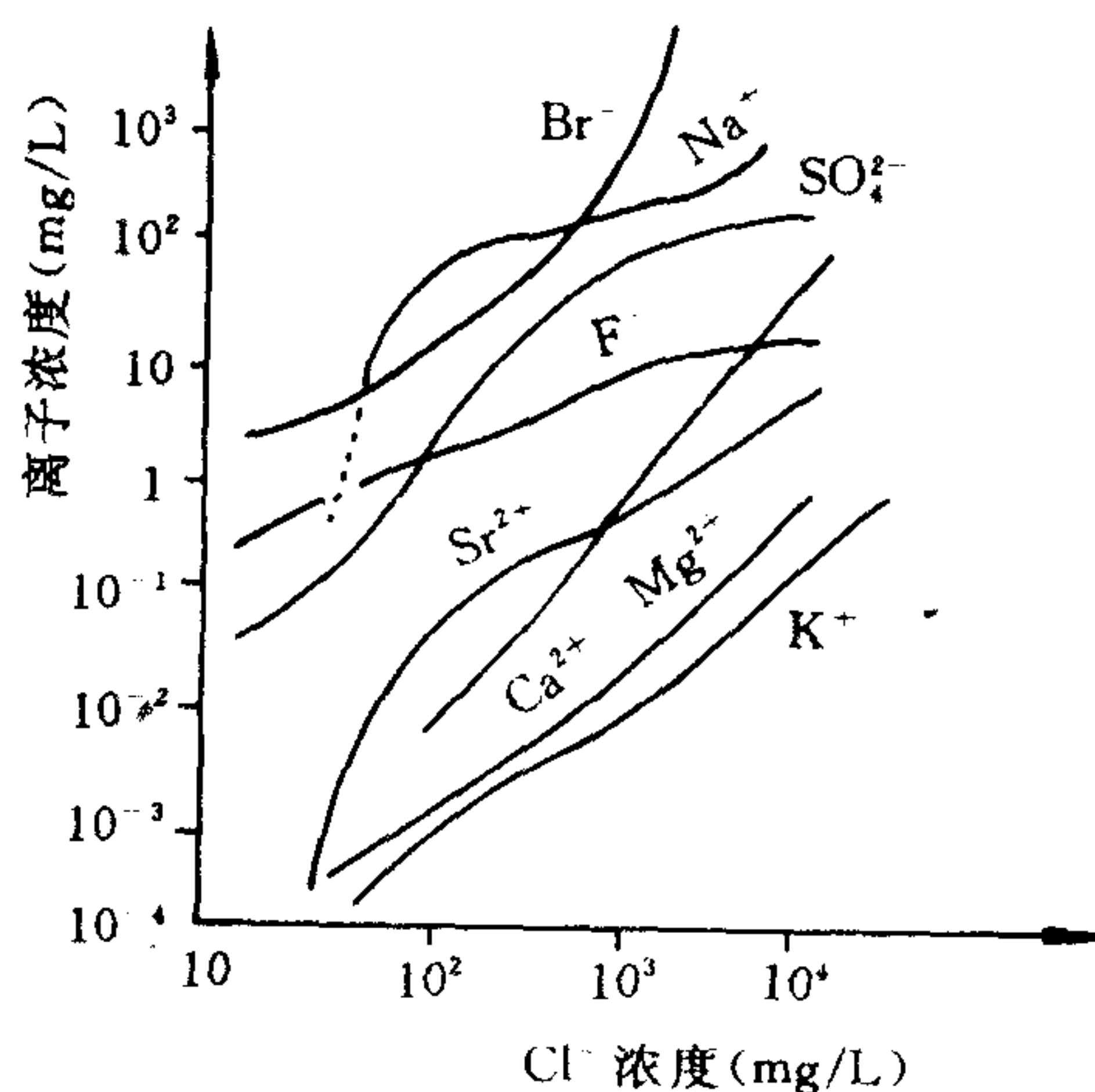


图 4-1 海水中主要离子的迁移行为

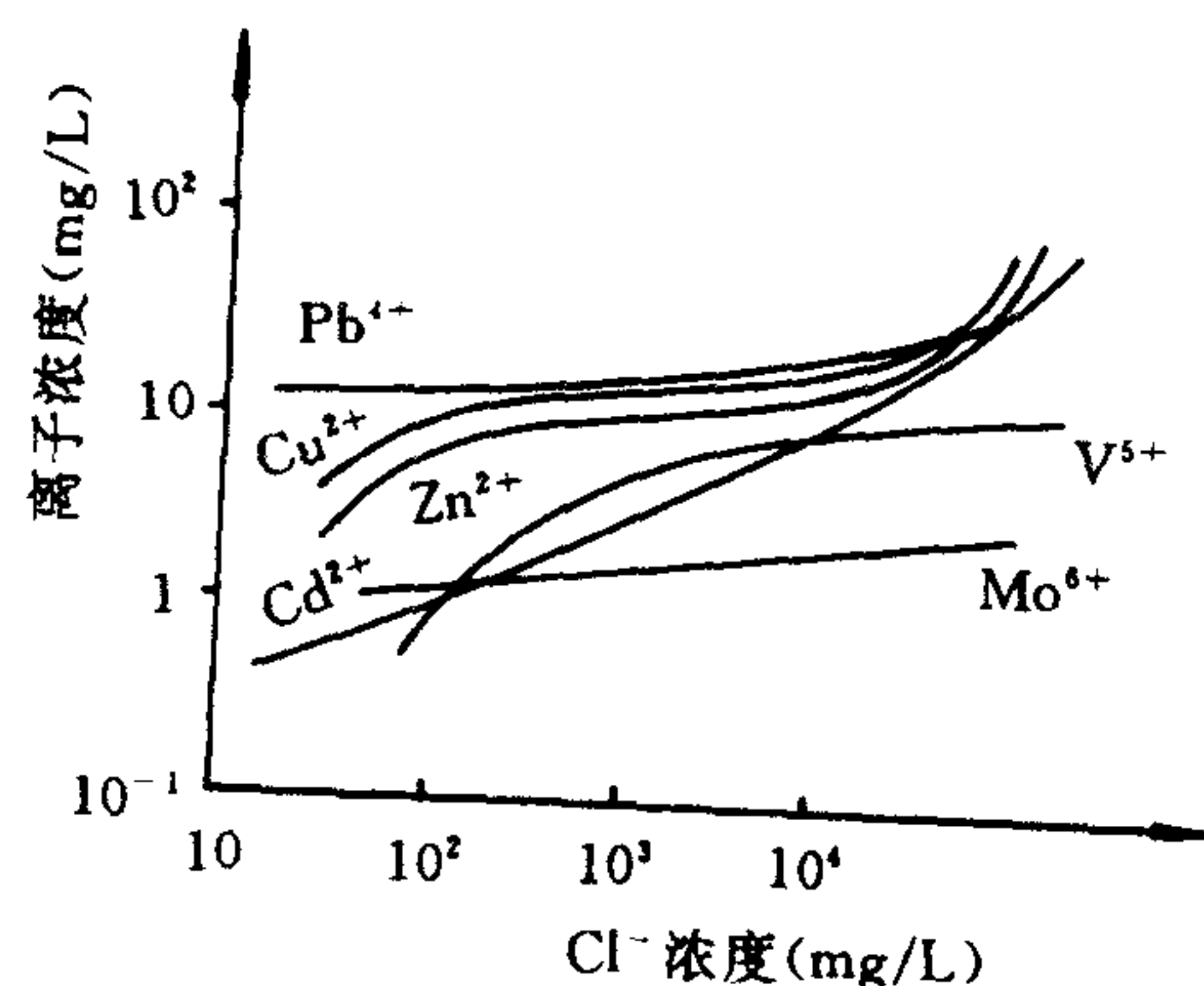


图 4-2 海水中次要成分的电渗析行为

海水中的微量重金属离子大都具有不同的迁移行为。例如, Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} 离子在电渗析初期阶段显著地被脱除。可是,随着海水中大部分离子浓度的逐渐降低,它们的脱除率急剧下降。 Cd^{2+} 离子则与之相反,随着脱盐率的升高而逐渐被脱除。 Mo^{6+} 离子在电渗析初期可少被脱除,但当脱盐率达到 80% 以后,脱除率开始急剧上升。 V^{5+} 离子在整个电渗析期间几乎不被脱除。这些微量重金属离子对 Cl^- 的脱除率如图 4-2 所示。

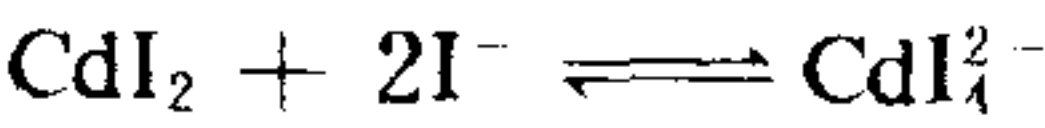
这些离子之所以呈现出不同的电渗析行为,除了由于脱盐液浓度和流速的变化之外,据

认为主要的原因是它们在电渗析过程中存在的形态发生了变化。例如,有的认为海水中的铅以 $[\text{PbCl}]^+ \cdot [\text{PbCl}_3]^-$ 络合物形式存在,铜以 $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{Cu}^{2+}$ 的形式存在,锌以 $\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{Zn}^{2+}$ 的形式存在,镉以 $[\text{CdCl}_2] \cdot [\text{CdCl}]^+$ 络合物形式存在,钼以 MoO_4^{2-} 的形式存在,钒以 $[\text{VO}_2(\text{OH})_3]^{2-}$ 的形式存在。随着脱盐过程的进行,离子强度降低,它们的存在形态当然要发生变化。研究表明,钒离子已由 $[\text{VO}_2(\text{OH})_3]^{2-}$ 转变成 $[\text{H}_2\text{V}_4\text{O}_{13}]^{4-}$ 。此外,一个已被查明的事实是,某些离子的迁移数随浓度的改变发生显著变化。例如,在同不浓度的 CdI_2 溶液中 Cd^{2+} 迁移数的变化如表 4-1 所示。

表 4-1 在不同浓度的 CdI_2 溶液中 Cd^{2+} 的迁移数(18℃)

浓度(N)	0.005	0.01	0.02	0.05	0.1	0.2	0.5
迁移数 t_+	0.445	0.444	0.442	0.395	0.296	0.127	0.005

从表中数据可以看出,在 CdI_2 浓度低于 0.02N 时, Cd^{2+} 的迁移数变化不大。可是,当浓度升到 0.5N 时,其迁移数几乎为零。这种反常行为就是由于镉的存在形态发生了变化所引起的。在 CdI_2 浓度低于 0.02N 的溶液中, $\text{CdI}_2 \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + 2\text{I}^-$,故迁移数基本恒定。但在 CdI_2 的浓度较高时, I^- 即和未解离的 CdI_2 分子结合成络离子:



于是,相当数量的镉离子迁向阳极,从而引起 Cd^{2+} 离子表观迁移数下降,甚至当 CdI_2 浓度继续升高时,还会表观为负值。然而, Cd^{2+} 离子不论以上述哪种形态存在,都能从脱盐液中被脱除。可以想象,某些微量重金属离子也会发生类似的情况。

在海水中溶存的硼、硅、碳水化合物以及以 COD 为代表的有机物等完全不能被脱除。相反,随着脱盐率的升高,它们在脱盐液中的含量甚至还呈现略有升高的趋势。这可能是由于 B 和 Si 在海水中以不解离的 $\text{B}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 形态存在之故。碳水化合物和 COD 由于不带电荷,当然就不能被脱除了,至于它们在脱盐液中含量略有升高的原因,则是由于水合离子的迁移以及其他“逃水”现象使它们被浓缩了。这类物质的电渗析行为如图 4-3 所示。

上述诸物质的电渗析行为在苦咸水淡化或生活污水、工业废水处理中也同样存在。

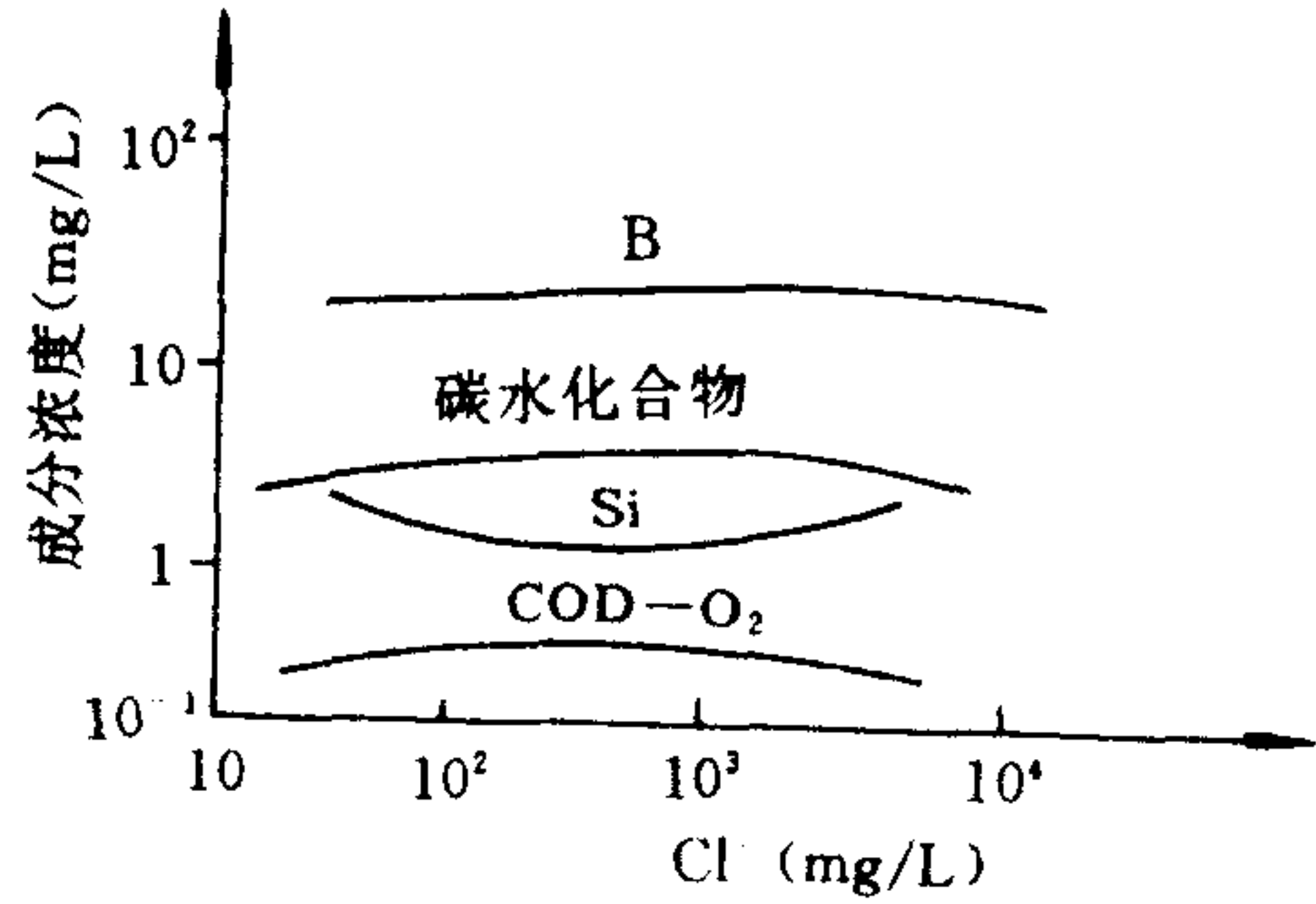


图 4-3 海水中某些成分的电渗析行为

二、影响选择透过系数的因素

在离子交换膜电渗析过程中,反离子对同名离子的选择透过性直接以电流效率的形式

表现出来;而反离子间的选择透过性则在电解质混合溶液的分离和浓缩时影响产品的产率或能耗。所以,对于离子交换膜选择透过性的研究具有重要的理论和实际意义。可以说,通过对离子交换膜选择透过性的研究推进了电渗析技术的进步。尤其是由于对反离子间选择透过性的研究和取得的进展不断开拓了电渗析技术的应用新领域。在将离子交换膜电渗析技术开始应用于海、咸水淡化和海水浓缩时就有不少学者对钙、镁等碱土类金属离子和钾、钠等碱金属离子的选择性进行过研究^[2-11]。后来,随着电渗析技术的发展,特别是为了评价离子交换膜电渗析技术在物质分离和回收应用中的作用,不少研究者开始重点研究阳离子交换膜对各种金属离子间的选择透过性和阴离子交换膜对各种阴离子间的选择透过性,取得了不少可喜进展。例如,在用离子交换膜法浓缩海水时,为了防止结垢,通常采用原水加酸的措施。显然,对于这个过程,了解酸对食盐的浓缩产生的影响在工业应用中是很重要的。因此研究了 Na^+ 和 H^+ 离子的阳离子交换膜的选择性,结果表明, H^+ 透过阳离子交换膜比 Na^+ 容易 6 至 7 倍。另外,在采用离子交换膜电渗析技术从含碱水溶液中回收碱时,必须考虑阴离子交换膜对 OH^- 和其他阴离子的选择透过性。为此,也有人进行过研究^[12],结果表明,阴离子交换膜对 SO_4^{2-} 比 OH^- 难透过,而 Cl^- 比 OH^- 稍易透过。为了考察离子交换膜电渗析技术在环境治理例如在工业废水处理中的应用可行性,又相继进行了阳离子交换膜对重金属离子的选择透过性的研究以及重金属离子的电渗析脱除和浓缩性能的研究^[13-17]。

但是,实际上反离子间的选择透过性 T_i 并非恒定,而是随电流密度、溶液温度、除盐室内溶液的离子浓度、线流速等电渗析条件以及膜类型等影响因素变化。

众所周知,离子交换膜电渗析中通过的电流密度主要地受脱盐室内边界层控制。而极限电流密度又是溶液的浓度、粘度、流速、温度、离子淌度及流体力学状态的函数。假若我们考虑将一张阳膜置于由阳离子 i, j 和阴离子 k 所组成的电解质溶液中,并假设阴离子 k 不透过阳膜,从薄膜扩散控制传质速率的观点出发,利用能斯特-普朗克方程和电中性条件,不难推导出表示离子优先透过的方程式^[18]:

$$T_i = \frac{\frac{D_i}{\delta}(1 - \frac{C_i^*}{C_i}) + \frac{U_i}{\chi} \frac{F}{\delta} [Z_i D_i (C_i - C_i^*) + Z_j D_j (C_j - C_j^*) + Z_k D_k (C_k - C_k^*)] + U_i \frac{1}{\chi}}{\frac{D_i}{\delta}(1 - \frac{C_i^*}{C_i}) + \frac{U_i}{\chi} \frac{F}{\delta} [Z_i D_i (C_i - C_i^*) + Z_j D_j (C_j - C_j^*) + Z_k D_k (C_k - C_k^*)] + U_i \frac{1}{\chi}} \quad (4-1)$$

式中, C_i, C_j, C_k 和 C_i^*, C_j^*, C_k^* 分别表示脱盐室中的离子浓度和膜液界面的离子浓度, χ 为除盐室主体溶液的电导率,其余同前。

利用式(4-1),便不难理解诸如电流密度、除盐液流速、除盐液离子浓度、温度等电渗析条件以及离子交换膜种类对 T_i 的影响。简单介绍如下。

1. T_i 与电流密度的关系

畦地^[18]等研究了海水浓缩时 T_i 与电流密度之间的关系。认为 $T_{\text{Cl}^-}^{\text{SO}_4^{2-}}, T_{\text{Na}^+}^{\text{Ca}^{2+}}$ 和 $T_{\text{Na}^+}^{\text{Mg}^{2+}}$ 均随电流密度的升高而下降,或者首先下降一段后再逐渐升高,并逐渐接近于 j 离子和 i 离子在自由溶液中淌度之比或当量电导之比,如图 4-4A 所示。后来有人研究了 NaCl 和 MgCl_2 混合溶液体系在水温和除盐液流速保持恒定的条件下 $T_{\text{Na}^+}^{\text{Mg}^{2+}}$ 与电流密度的关系,以及用类似的方法研究了 $T_{\text{Na}^+}^{\text{Ca}^{2+}}$ 与电流密度的关系,分别如图 4-4B 所示^[19]。不难看出, $T_{\text{Na}^+}^{\text{Mg}^{2+}}$ 和 $T_{\text{Na}^+}^{\text{Ca}^{2+}}$ 均随电流密度的升高而下降,但在电流密度升至某一值后,均趋于恒定值,并逐渐接近于它们在自由溶液中的淌度之比或它们的当量电导之比。

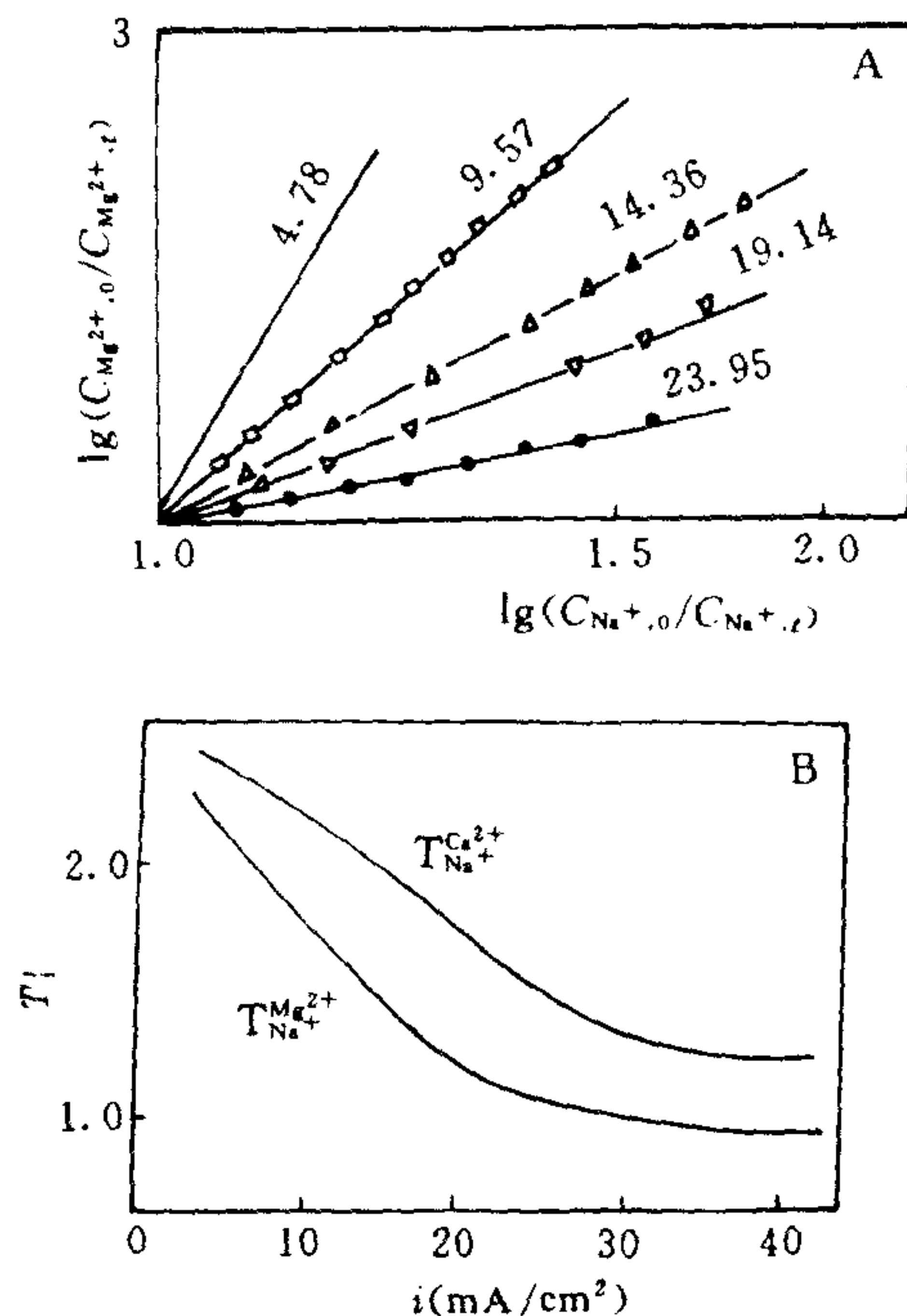


图 4-4 电流密度对选择透过系数的影响

A. 图中数字为电流密度值(mA/cm^2)。 $C_{Mg^{2+},0}$ 和 $C_{Na^+,0}$ 为 Mg^{2+} 和 Na^+ 的初始浓度;

$C_{Mg^{2+},t}$ 和 $C_{Na^+,t}$ 为 Mg^{2+} 和 Na^+ 的终结浓度;

B. 25°C , $MgCl_2$ - $NaCl$ 体系, 层流速 $v = 0.783\text{cm/s}$, 总浓度 $C = 0.284N$;

$CaCl_2$ - $NaCl$ 体系, 层流速 $v = 0.392\text{cm/s}$, 总浓度 $C = 0.30N$

2. T_1 与脱盐室流速的关系^[18,19]

T_1 随着脱盐室流速的升高而变大; 降低而变小。这是因为溶液扩散层的厚度是随着流速的增加而减小的, 反之随着流速的降低而变厚的缘故。如图 4-5 所表明的那样。在海水脱盐或浓缩时, 脱盐率越高, 流速对 T_1 的影响越显著。

3. T_1 与脱盐液离子浓度的关系

在保持电流密度、脱盐室线流速和水温恒定的条件下, T_1 随脱盐液总当量浓度的增大而变大, 如图 4-6 所示。这可解释为, 对于电解质稀溶液, 其电导率和浓度成正比, 由(4-1)式便可看出, T_1 随脱盐液浓度的增大而增大。

4. T_1 与脱盐液中离子相对组成的关系

在保持脱盐液水温、线速度、电流密度以及总当量浓度恒定的条件下, 改变脱盐液中各组分的相对含量, 对 T_1 基本上没有影响, 如图 4-7 所示^[19]。在该图中, 不同当量浓度比的所有实验数据全部都在同一条直线上, 该直线的斜率即为 Mg^{2+} 离子对 Na^+ 离子的选择透过系数 $T_{Na^+}^{Mg^{2+}}$, 显然, $T_{Na^+}^{Mg^{2+}}$ 基本上与溶液的组成无关。

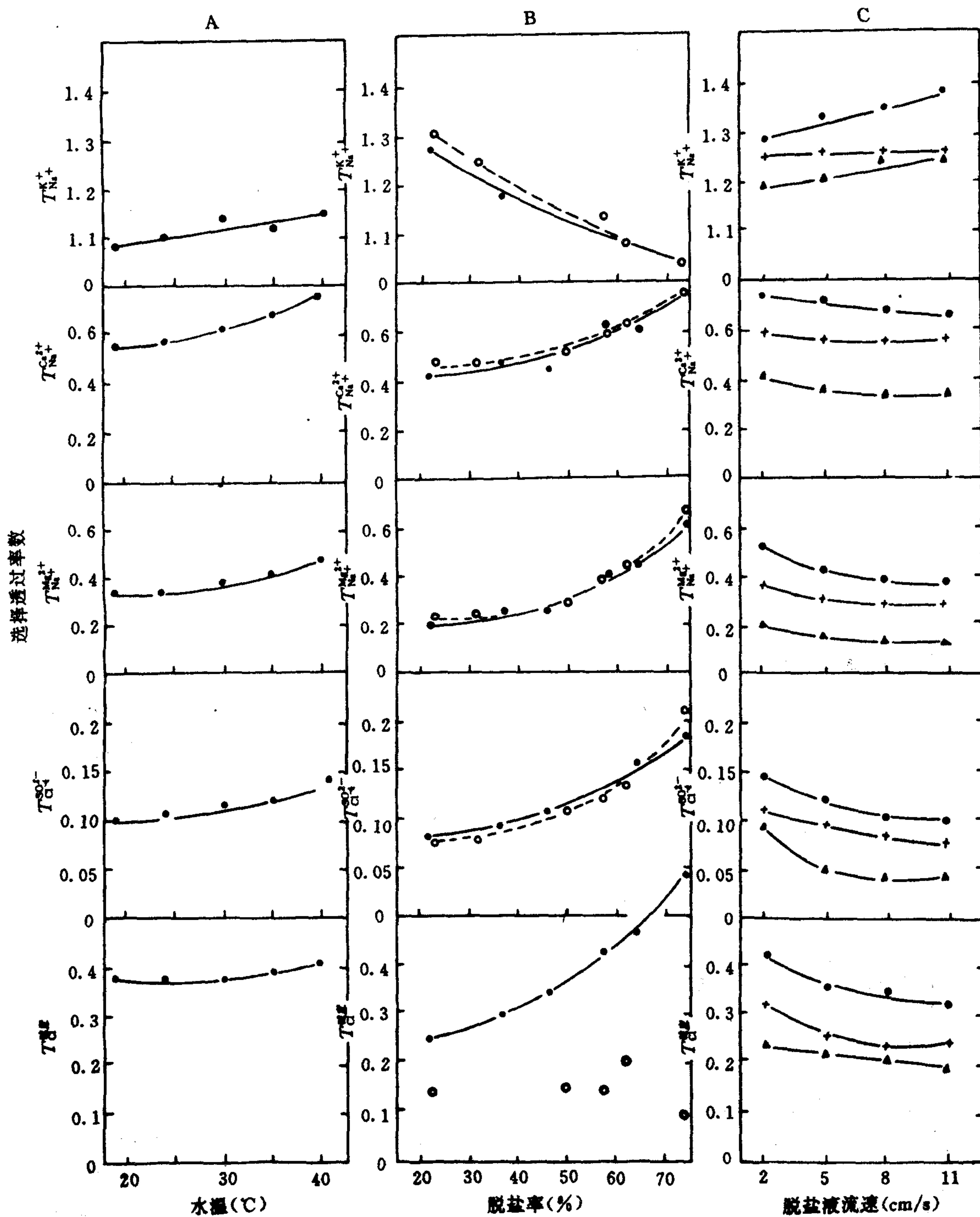


图 4-5 水温、脱盐率、脱盐液流速对选择透过性的影响

- A. 膜种: CK-2, CA-3; 电流密度: $5A/dm^2$; 脱盐率: 51%; 脱盐液流速: $4cm/s$;
 B. 膜种: CK-2, CA-3; 电流密度: $5A/dm^2$; 溶液温度: $25^\circ C$; ----- 加酸, —— 不加酸
 C. —○— 膜种: CK-2, CA-3; 电流密度 $5A/dm^2$;
 —+— 膜种及电流密度同上, 溶液温度: $25^\circ C$;
 —▲— 膜种: CMV-4, ΔSV-4; 电流密度: $3.5A/dm^2$; 溶液温度: $25^\circ C$

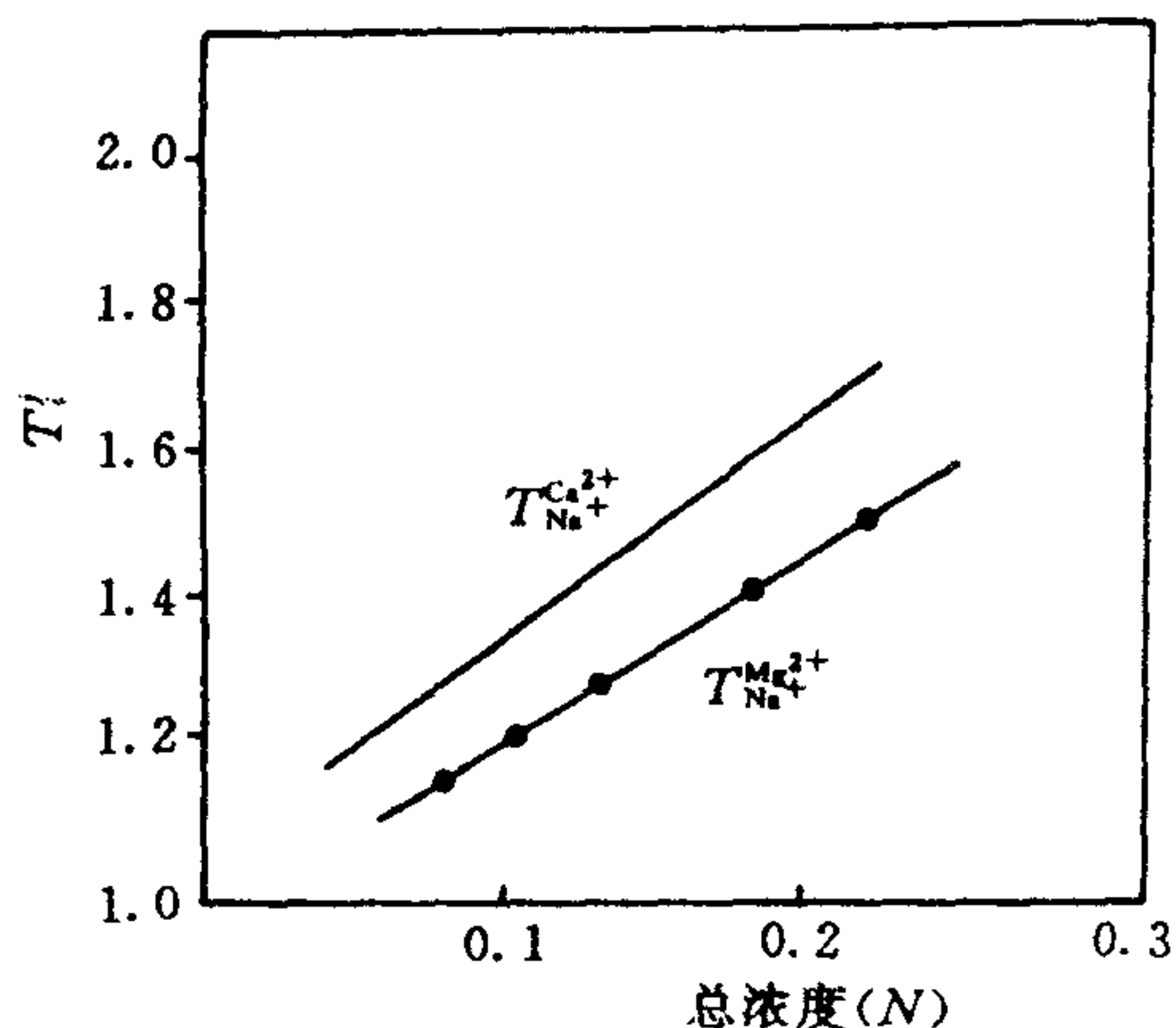


图 4-6 脱盐液总当量浓度对 T_l 的影响

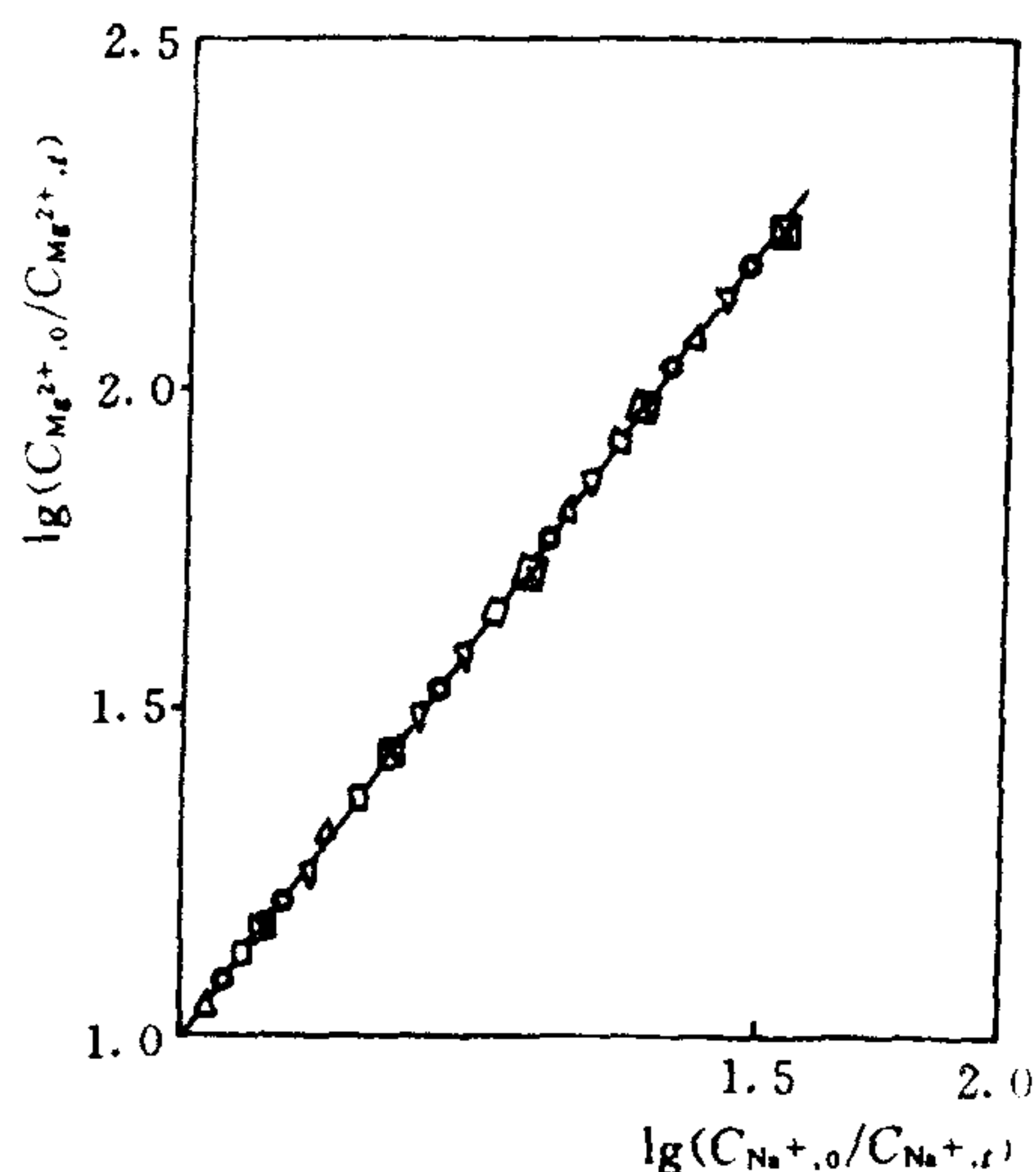


图 4-7 脱盐液组成对 T_l 的影响

25℃, 固定电流密度 $i = 9.57 \text{ mA/cm}^2$;

$\text{MgCl}_2\text{-NaCl}$ 体系, 流速 $V = 0.78 \text{ cm/s}$;

$\text{CaCl}_2\text{-NaCl}$ 体系, 流速 $V = 0.392 \text{ cm/s}$

5. T_l 与原液温度的关系

由于脱盐侧膜面扩散层的厚度和扩散层内离子的扩散速度受温度影响而变化; 另外, 离子在膜中的淌度(\bar{U})和离子在膜中的分配系数(K_l)也受温度的影响, 因此, T_l 随原液温度的升高有增大的趋势。海水浓缩和脱盐的实测值如图 4-5 所示^[20]。

6. T_l 与脱盐率之间的关系

海水浓缩与脱盐实验研究结果表明, 脱盐率对 T_l 影响很大。一个例子由图 4-5 所示^[20]。

7. T_l 与斯坦顿(Stanton)数之间的关系

在通常的电渗析条件下, T_l 与电流密度 i 、主体溶液浓度 C 、流速 v 等操作条件的一般函数关系可表示成 $T_l = K i^\alpha C^\beta v^\gamma$, 其中系数 K 和指数 α, β, γ 可通过实验求出。在特定条件下 T_l 在一定范围内是斯坦顿数 $St = i/FC$ 的指数函数, 即 $T_l = m St^n$ 。式中, m, n 分别为常数。上述的 $\text{MgCl}_2\text{-NaCl}$ 和 $\text{CaCl}_2\text{-NaCl}$ 体系就是这种情况, 如图 4-8 所示^[18]。当斯坦顿数增加到某一临界值后, T_l 接近于 i 离子与 j 离子的淌度之比。亦即, 随着斯坦顿数增加, 离子交换膜对 i 离子的选择性逐渐降低。这反映了在斯坦顿数较小的情况下, 离子的传递速率主要受通过膜的传递率所控制; 随着斯坦顿数的增加, 逐渐过渡到受边界层的浓差扩散速率所控制。

8. T_l 与离子交换膜的关系

离子交换膜对反离子间的选择透过性, 主要取决于反离子的水合半径的大小、离子与膜交换基团亲合力的强弱以及反离子在膜中的浓度和淌度等因素。若膜种类不同, 显然其交换基团或者交联度、膜中微细孔径大小等亦会有差异。一般说来, 如果膜的交换基团相同, 则交

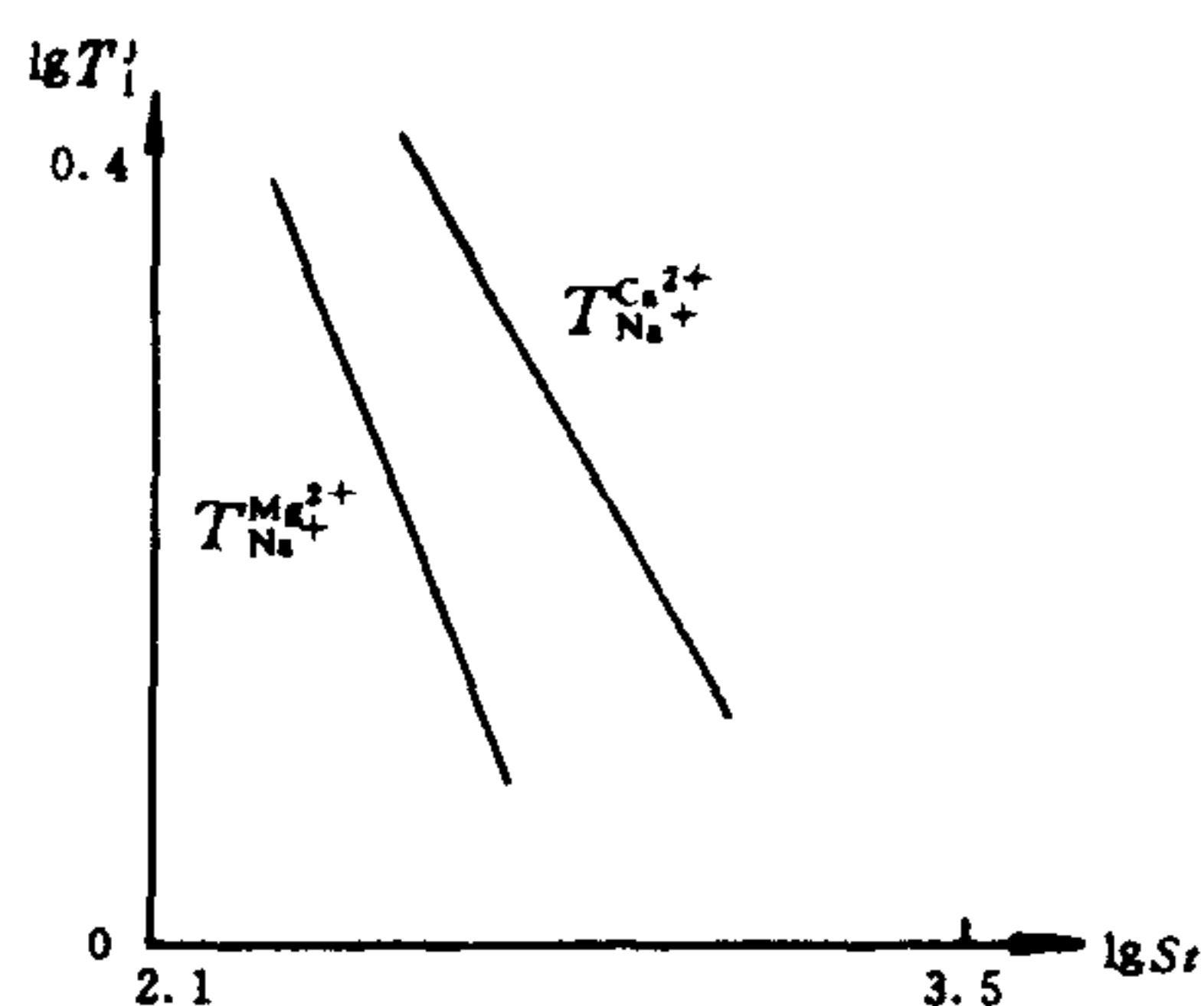


图 4-8 T_l 与斯坦顿数 S_t 之间的关系 (25°C)

联度大、微细孔径较小的膜,离子在膜内的淌度对反离子间的选择透过性起主导作用。反之,膜内的反离子的浓度起主导作用。例如, K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 离子与磺酸基团亲合力大小之顺序是两价离子大于一价离子,在膜中的浓度顺序亦如此。而水合离子半径之大小顺序则正相反。所以就普通水处理用离子交换膜来说,由于膜微细孔径较大,故对两价离子显示出较高的选择透过性能。但由于上述的离子传递速率过程的变化,当斯坦顿数较小时,不同的膜其 T_l 值差别较大,而在斯坦顿数增大时,则差别变小。

了解离子透过膜的行为,探讨其机制,并进而设法控制目标离子优先透过,对于电渗析技术的实际应用无疑是极端重要的。例如,在由天然水制备生活用水尤其是饮用水时就必须认真研究原水中所含离子的电渗析迁移行为。假若原水中含有不能被电渗析脱除的离子,那么应该对产品水进行质量评价。如果残留在产品水中的某些离子不符合饮水标准,甚至有害健康,就要设法在电渗析之前或之后把这些有害离子脱除到允许含量范围。用对硼有特殊选择性的树脂对海水淡化的产品水进行后处理就是这个目的。

在用电渗析法进行物质浓缩、提纯、分离时,控制目标离子的优先选择透过也是非常重要的。为此,选择对目标离子优先透过的膜和确定合理的操作参数是提高过程效率的关键。浓缩海水制盐就要选择对一价离子,尤其是对 Na^+ , Cl^- 离子优先透过而对两价离子难于透过的膜。从苦卤中分离氯化钾就要选择 $T_{Na^+}^{K^+}$ 较高的膜等。

膜对不同反离子的选择透过性还直接影响电渗析装置的运行可靠性。由于普通水处理用的阳膜 $T_{Na^+}^{Ca^{2+}}$, $T_{Na^+}^{Mg^{2+}}$ 均大于 1,因此,在处理含硬度离子的天然水时,脱硬率均要高于脱盐率。苦咸水脱盐的一个典型例子如表 4-2 表示。

表 4-2 苦咸水脱盐各种离子的迁移透过情况

离子种类	原水中含量(mg/L)	成本水中含量(mg/L)	脱盐率(%)
Na^+	670	145	78.3
Ca^{2+}	128	9	92.3
Mg^{2+}	16	1	94
总硬度(按 $CaCO_3$ 计)	385	24	93.8

对于海水脱盐来说, Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- , SO_4^{2-} 离子在脱盐过程中的迁移行为如图 4-9 所示^[21]。而且,当总脱盐率超过一定值之后, CO_3^{2-} 和 SO_4^{2-} 离子透过阴膜的速率突然增加。这样便有可能在浓缩室阴膜面上析出硫酸盐和碳酸盐沉淀,甚至在低于极限电流密度的情况下运行也会出现沉淀现象。因此在用电渗析法处理含硬度离子的天然水时,必须详细分析原

水的成分,进行完整的,甚至包括因水解离所产生的氢离子和氢氧根离子在内的物料衡算。这应当是电渗析常规程序设计的重要环节。

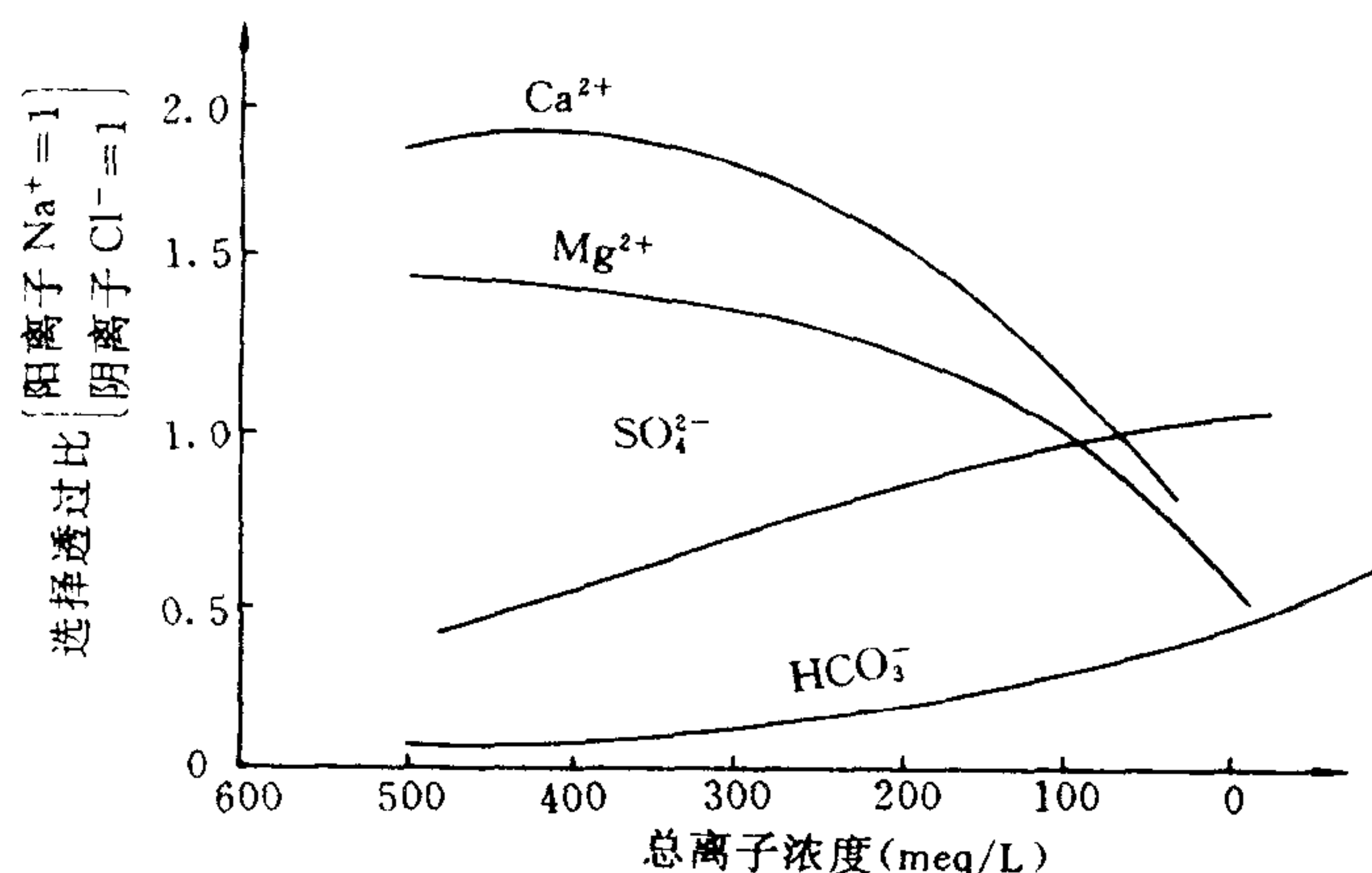


图 4-9 海水脱盐在一个批量中各种离子的选择透过比

三、反离子间的选择浓缩性与选择吸附性

1. 不同反离子间的选择浓缩性

在用离子交换膜电渗析技术进行混合电解质溶液的分离时,其目标离子与其他离子相比,被脱除的难易程度在实际应用中固然有重要的实用价值,但另一方面,其目标离子对基准离子的被浓缩的比率在工业上同样具有重要的意义。为此,便有必要引入反离子间选择浓缩性的概念。

不同反离子间的选择浓缩性可以用离子的选择浓缩系数来表示。所谓选择浓缩系数是指用离子交换膜电渗析方法对含 i, j 反离子的混合电解质溶液体系进行电渗析至浓缩液达到平衡浓度,浓缩液中 i, j 离子的浓度 C_{ci} 对 C_{cj} 的比率与它们在原液中的浓度 C_i 对 C_j 的比率之比,即为 j 离子对 i 离子的选择浓缩系数 PI :

$$PI = C_{cj}/C_{ci}/C_j/C_i \quad (4-2)$$

研究结果表明, j 离子对 i 离子的选择透过性 T 大,其选择浓缩系数 PI 不一定也大。例如对 $MgCl_2$ 和 HCl 混合溶液进行电渗析实验的结果, $T_{H^+}^{Mg^{2+}} < 1$, 即 H^+ 离子比 Mg^{2+} 离子容易透过阳离子交换膜,但是 $PI_{H^+}^{Mg^{2+}} \approx 1$, 即 H^+ 离子与 Mg^{2+} 离子的选择浓缩性没有发现很大差别。这表明 H^+ 离子不仅非常容易透过阳离子交换膜,也非常容易透过阴离子交换膜^[22]。

2. 不同反离子对离子交换膜的选择吸附性

不同反离子对离子交换膜的选择吸附性可以用选择吸附系数来表示。

例如,把阳膜放入含有不同金属离子 i, j 的混合溶液中,在原液中 i, j 离子的浓度分别为 C_i, C_j 。待离子交换膜吸附达到平衡后,再分别测定膜中固定基团所吸附的 i, j 离子的浓度 \bar{C}_i 和 \bar{C}_j 则可按式计算 j 离子与 i 离子对所试验阳膜的选择吸附系数 SI :

$$S_i = \frac{\bar{C}_i}{C_i} \frac{C_j}{\bar{C}_j} \quad (4-3)$$

对阴离子交换膜的阴离子选择吸附系数可以进行类似的测定。

值得指出的是,不同反离子对离子交换膜的选择吸附系数并非恒定值,而随原液浓度变化而变化。一般认为,原液浓度越低,高价离子的选择吸附性有增大的倾向^[23]。

3. 选择透过系数与选择吸附系数间的关系

i, j 离子在离子交换膜的选择透过系数 T_i 和它们在膜中的淌度比 U_i 以及选择吸附系数 S_i 之间的关系为:

$$T_i = S_i \cdot U_i \quad (4-4)$$

在用离子交换膜电渗析方法处理含重金属离子的工业废水时,了解重金属离子的被脱除或被浓缩的性能是极端重要的。为此,采用阳离子交换膜 Neosepta Cl-2.5T,研究了某些二价重金属离子对基准离子 Mg^{2+} 的 T_i, S_i 和 U_i ,如表 4-3 所示^[22]。

表 4-3 $T_{M^{2+}}, S_{M^{2+}}$ 和 $U_{M^{2+}}$ 的值*

项 目 \ 离 子	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}
$T_{M^{2+}}$	1.10	1.03	1.03	1.19
$S_{M^{2+}}$	1.17	1.20	1.05	1.11
$U_{M^{2+}}$	0.94	0.86	0.98	1.07

* M 为某金属离子。

根据表 4-3 中数据可以看出,用离子交换膜电渗析法对上述重金属离子的除盐和浓缩是可行的。因此,离子交换膜电渗析方法可以用于含重金属离子的工业废水的处理。

第二节 电渗析传质过程基本方程式

对流传质、扩散传质和电迁移传质共同组成了离子通过离子交换膜的传质过程。为了强化传质过程,料液在电渗析膜两侧隔室中应具有良好的流体动力学状态。离子在隔室主体溶液和扩散边界层之间的传递,主要靠流体微团的对流传质。离子在膜两侧的扩散边界层中主要靠扩散传质。离子通过离子交换膜是靠电迁移传质。而在对流传质和扩散传质过程中,同样存在着由溶液中离子迁移数所支配的离子的电迁移过程。在传质的稳定状态下,垂直于膜面的离子流率相等,也可以说电流密度相同。

一、电渗析过程基本传质方程

1. 对流传质

对流传质通常包括因浓度差、温度差,以及重力场作用引起的自然对流和机械搅拌引起的强制对流传质。若只考虑强制对流,离子 i 在 x 方向,即垂直于膜面方向上的对流传质速率可表示为:

$$J_{i(c)} = C_i V_x \quad (4-5)$$

式中, $J_{i(c)}$ ——离子 i 在 x 方向上的对流传质速率 $[\text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})]$;

C_i ——溶液中离子 i 的浓度 (mol/cm^3) ;

V_x ——流体在 x 方向上的平均流速, 取流体重心的运动速率 (cm/s) 。

2. 扩散传质

若溶液中某一组分存在着浓度梯度时, 必然存在着化学位梯度。在该化学位梯度的作用下离子 i 在 x 方向上的扩散速率为:

$$J_{i(d)} = - C_i u_i \frac{d\mu_i}{dx} \quad (4-6)$$

式中, $J_{i(d)}$ ——在化学位梯度作用下, 离子 i 的扩散速率 $[\text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})]$;

C_i ——溶液中离子 i 的浓度 (mol/cm^3) ;

u_i ——溶液中离子 i 的淌度 (又称扩散淌度) $[\text{mol} \cdot \text{cm}^2/(\text{J} \cdot \text{s})]$;

$\frac{d\mu_i}{dx}$ ——离子 i 在 x 方向上的化学位梯度 $[\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{cm})]$;

x —— x 方向上的距离 (cm) 。

对于实际溶液, 离子 i 的化学位可写为:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i = \mu_i^0 + RT (\ln C'_i + \ln f_i) \quad (4-7)$$

式中, μ_i ——离子 i 的化学位 (J/mol) ;

μ_i^0 ——离子 i 的标准化学位 (J/mol) ;

R ——气体常数, $R = 8.314 [\text{J}/(\text{mol} \cdot ^\circ\text{C})]$;

T ——溶液的绝对温度 (K) ;

a_i ——溶液中离子 i 的活度;

C'_i ——离子 i 的体积摩尔浓度 (mol/L) ;

f_i ——离子 i 的活度系数。

将式(4-7)微分

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_i}{dx} &= RT \frac{d \ln a_i}{dx} = RT \left(\frac{d \ln C'_i}{dx} + \frac{d \ln f_i}{dx} \right) \\ &= \frac{RT}{C_i} \left(\frac{dC_i}{dx} + C_i \frac{d \ln f_i}{dx} \right) \end{aligned} \quad (4-8)$$

扩散淌度和扩散系数关系的能斯特-爱因斯坦方程式为:

$$u_i = \frac{D_i}{RT} \quad (4-9)$$

式中, D_i 为离子 i 的扩散系数 (cm^2/s)

将式(4-8), (4-9)代入(4-6), 可得

$$J_{i(d)} = - D_i \left(\frac{dC_i}{dx} + \frac{d \ln f_i}{dx} \right) \quad (4-10)$$

显然, 若是理想溶液, 因为 $f_i = 1$, 则扩散传质速率(4-10)式就变成菲克第一定律的形式:

$$J_{i(d)} = - D_i \frac{dC_i}{dx} \quad (4-11)$$

3. 电迁移传质

当存在电位梯度时, 离子在电场力的作用下发生迁移, 由于正负离子带相反符号的电

荷,其运动方向相反。因此,正负离子在 x 方向上的迁移速率分别为:

$$\left. \begin{aligned} J_+ &= -C_+ u'_+ \frac{d\psi}{dx} \\ J_- &= C_- u'_- \frac{d\psi}{dx} \end{aligned} \right\} \quad (4-12)$$

其中, J_+ 和 J_- —— 在电位梯度的作用下,正离子和负离子的迁移速率 [$\text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$]

C_+ 和 C_- —— 正离子和负离子的浓度 (mol/cm^3);

u'_+ 和 u'_- —— 正离子和负离子的电化学淌度 [$\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$];

ψ —— 电位 (V);

x —— x 方向上的距离 (cm)。

对于理想溶液可用能斯特-爱因斯坦方程描述淌度与扩散系数之间的关系的一种形式:

$$u'_+ = \frac{D_+ F}{RT} z_+, u'_- = \frac{D_- F}{RT} z_- \quad (4-13)$$

式中, D_+ 和 D_- —— 正离子和负离子的扩散系数 (cm^2/s);

z_+ 和 z_- —— 正离子和负离子的价数。

将式(4-13)分别代入(4-12),得

$$\left. \begin{aligned} J_+ &= -C_+ \frac{D_+ F}{RT} z_+ \frac{d\psi}{dx} \\ J_- &= C_- \frac{D_- F}{RT} z_- \frac{d\psi}{dx} \end{aligned} \right\} \quad (4-14)$$

若以 z_i 代表正离子或负离子的代数价(正离子取正值,负离子取负值),则上式可以写成:

$$J_{i(e)} = -z_i C_i \frac{D_i F}{RT} \frac{d\psi}{dx} \quad (4-15)$$

二、能斯特-普朗克方程

在考虑化学位梯度、电位梯度和流体对流的情况下,离子 i 的传质速率为:

$$\begin{aligned} J_i &= J_{i(c)} + J_{i(d)} + J_{i(e)} \\ &= -D_i \left(\frac{dC_i}{dx} + z_i C_i \frac{F}{RT} \frac{d\psi}{dx} + C_i \frac{d \ln f_i}{dx} \right) + C_i V_x \end{aligned} \quad (4-16)$$

对于理想溶液,(4-16)式可写为:

$$J_i = -D_i \left(\frac{dC_i}{dx} + z_i C_i \frac{F}{RT} \frac{d\psi}{dx} \right) + C_i V_x \quad (4-17)$$

若考虑离子在三维空间的传递,则其通式为:

$$\begin{aligned} J_i &= J_x + J_y + J_z \\ &= -D_i (\nabla C_i + z_i C_i \frac{F}{RT} \nabla \psi + C_i \nabla \ln f_i) + C_i V_M \end{aligned} \quad (4-18)$$

式中, ∇ —— 梯度符号;

V_M —— 流体重心的速度 (cm/s);

其他符号同前。

(4-18)式是描述离子在浓度梯度、电位梯度、流体对流影响下离子在电渗析过程中传质速率

的表达式,又称之为能斯特-普朗克方程。

对于离子在膜相内部的传质,一般仅考虑在垂直于膜方向上的一维传质情况。由(4-18)式得:

$$\bar{J}_i = -D_i \left(\frac{d\bar{C}_i}{dx} + z_i \bar{C}_i \frac{F}{RT} \frac{d\psi}{dx} + \bar{C}_i \frac{d \ln \bar{f}_i}{dx} \right) + \bar{C}_i \bar{V}_x \quad (4-19)$$

式中, \bar{J}_i ——离子 i 在离子交换膜内的传质速率 $[\text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})]$;

\bar{D}_i ——离子 i 在膜内的扩散系数 (cm^2/s) ;

\bar{C}_i ——离子 i 在膜相中的浓度 (mol/cm^3) ;

\bar{f}_i ——离子 i 在膜相中的活度系数;

\bar{V}_x ——在离子交换膜微孔中,液体重心的运动速度 (cm/s) ;

ψ ——电位 (V) ;

x ——垂直于膜面方向上的距离 (cm) 。

在通常的电渗析过程中,不发生化学反应。根据物质守恒原理,不难导出物质的连续性方程式:

$$\frac{\partial \bar{C}_i}{\partial t} + \text{div} \bar{J}_i = 0 \quad (4-20)$$

式中, t ——时间 (s) ;

\bar{J}_i ——离子 i 的传质速率 $[\text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})]$;

$\text{div} \bar{J}_i$ ——向量 \bar{J}_i 的散度。

显然,在稳定条件下,

$$\text{div} \bar{J}_i = 0 \quad (4-21)$$

另外,各种离子的传质速率与电流密度 i 的关系为:

$$i = F \sum z_i \bar{J}_i \quad (4-22)$$

式中, i ——电流密度 (A/cm^2) ;

F ——法拉第常数;

z_i ——离子 i 的代数价;

\bar{J}_i ——离子 i 的传质速率 $[\text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})]$ 。

在离子交换膜中,各种离子满足电中性条件,即

$$\sum z_i \bar{C}_i + \omega \bar{C} = 0 \quad (4-23)$$

式中, z_i ——离子 i 的代数价;

\bar{C}_i ——离子 i 在膜内的浓度 (mol/cm^3) ;

\bar{C} ——膜中固定活性基团的浓度 (mol/cm^3) ;

ω ——膜中固定活性基团电荷数。

式(4-18), (4-20), (4-22), (4-23)是描述电渗析离子传递过程的四个基本方程式。在处理电渗析离子交换膜传质过程中的某些理论问题时被广泛应用。

第三节 电渗析过程中的浓差极化现象

一、浓差极化现象的一般描述

在离子交换膜电渗析过程中,存在着所谓浓差极化现象。这种现象是在传质过程中当操作电流密度超过在膜-溶液界面上进行稳定传质的电流密度时在该界面上发生的。在电渗析过程中出现这种浓差极化现象的条件是所迁移的离子在膜面上的浓度已接近耗竭。

现在进一步用能斯特-普朗克方程式以图 4-10 所示的非常简单的形式来具体分析离子交换膜的浓差极化现象。

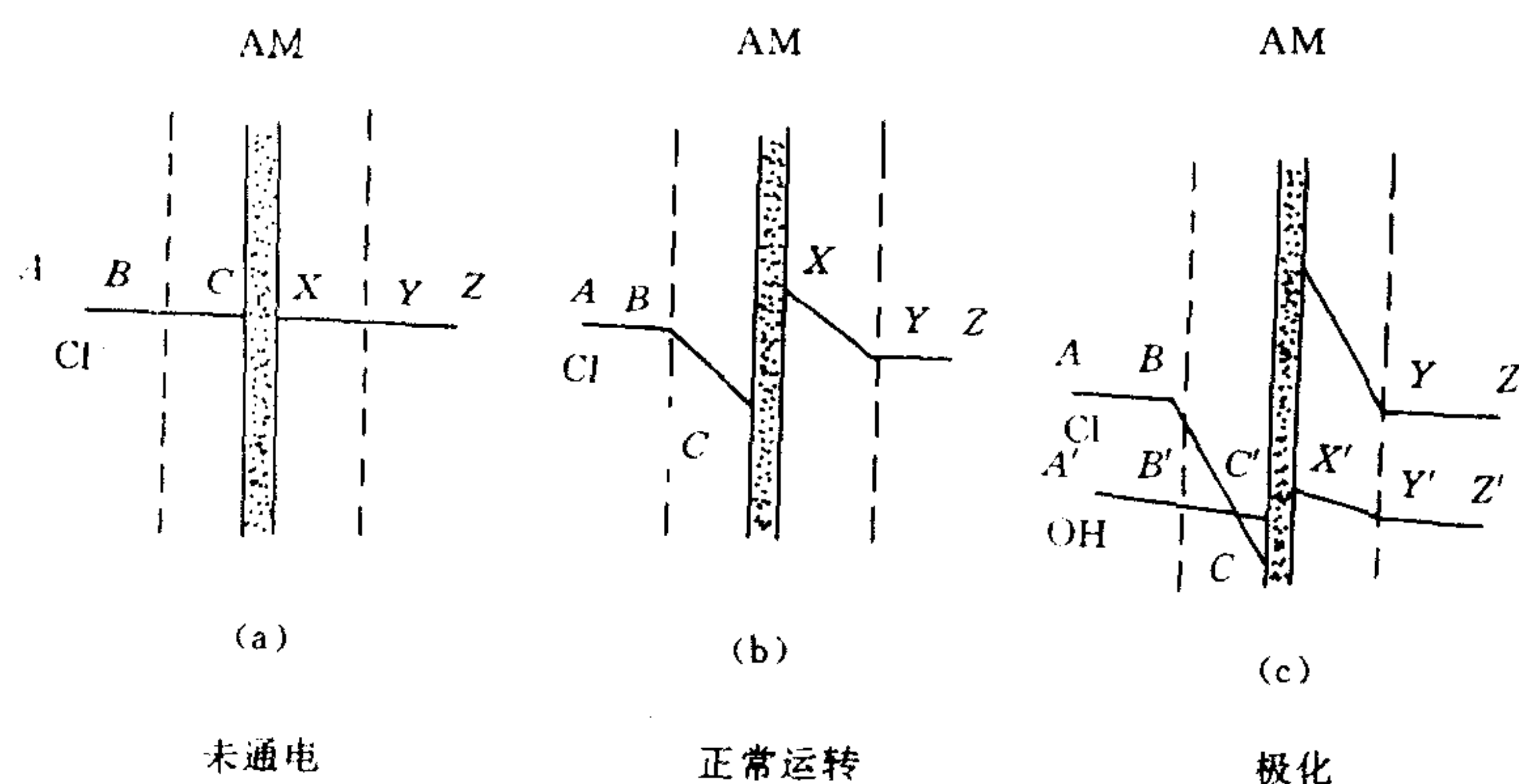


图 4-10 阴膜的浓差极化示意图

图 4-10 表示一张阴膜的横断面及与之相邻的两个隔室。电解质 A^+B^- 溶液流经两个隔室。在不通电的情况下,如图中(a)所示, A, B, C 和 X, Y, Z 分别代表两个隔室 B^- 离子的浓度。 BC 和 XY 分别表示膜面上的扩散层厚度,当在这一膜两侧加一电动势后,在溶液中 B^- 离子自左向右的电迁移速率为:

$$J_{B(e)} = t_B \frac{i}{zF} \quad (4-24)$$

在阴膜中电迁移的速率为:

$$\bar{J}_{B(e)} = \bar{t}_B \frac{i}{zF} \quad (4-25)$$

A^+ 离子在溶液中自右向左的电迁移速率为:

$$J_{A(e)} = t_A \frac{i}{zF} \quad (4-26)$$

A^+ 离子在阴膜中的电迁移速率为:

$$\bar{J}_{A(e)} = \bar{t}_A \frac{i}{zF} \quad (4-27)$$

式(4-24)——(4-27)中

$J_{A(e)}, J_{B(e)}$ ——分别为 A^+, B^- 离子的电迁移速率 $[\text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})]$;

t_A, t_B ——分别为 A^+, B^- 离子的迁移数;

上述符号加顶标“—”表示在膜相的数值。

i ——电流密度(A/cm²)；

z ——离子价数；

F ——法拉第常数。

由于 $\bar{t}_B > t_B$, $\bar{t}_A < t_A$, 故在阴离子交换膜左侧(脱盐室侧)的主体溶液中 B^- 离子的电迁移速率要小于在膜内的电迁移速率, 即 $J_{B(e)} < \bar{J}_{B(e)}$, 结果, 在阴膜左侧膜面溶液中出现 B^- 离子的耗竭层。同时, A^+ 离子在溶液中的电迁移率大于在膜内的电迁移率, 即 $J_A > \bar{J}_A$, 结果在阴膜右侧(浓缩侧)的膜面溶液中产生 A^+ 的富集层。这样, 在阴膜右侧膜面 A^+ 离子就要从富集层中扩散到主体溶液中去, 而在左侧主体溶液中的 B^- 离子就要扩散到膜面耗竭层中。当 A^+ 离子或 B^- 离子由高浓度处向低浓度处扩散时, 为了保持电中性, B^- 离子或 A^+ 离子也同时进行扩散。这就引起了浓差扩散过程。

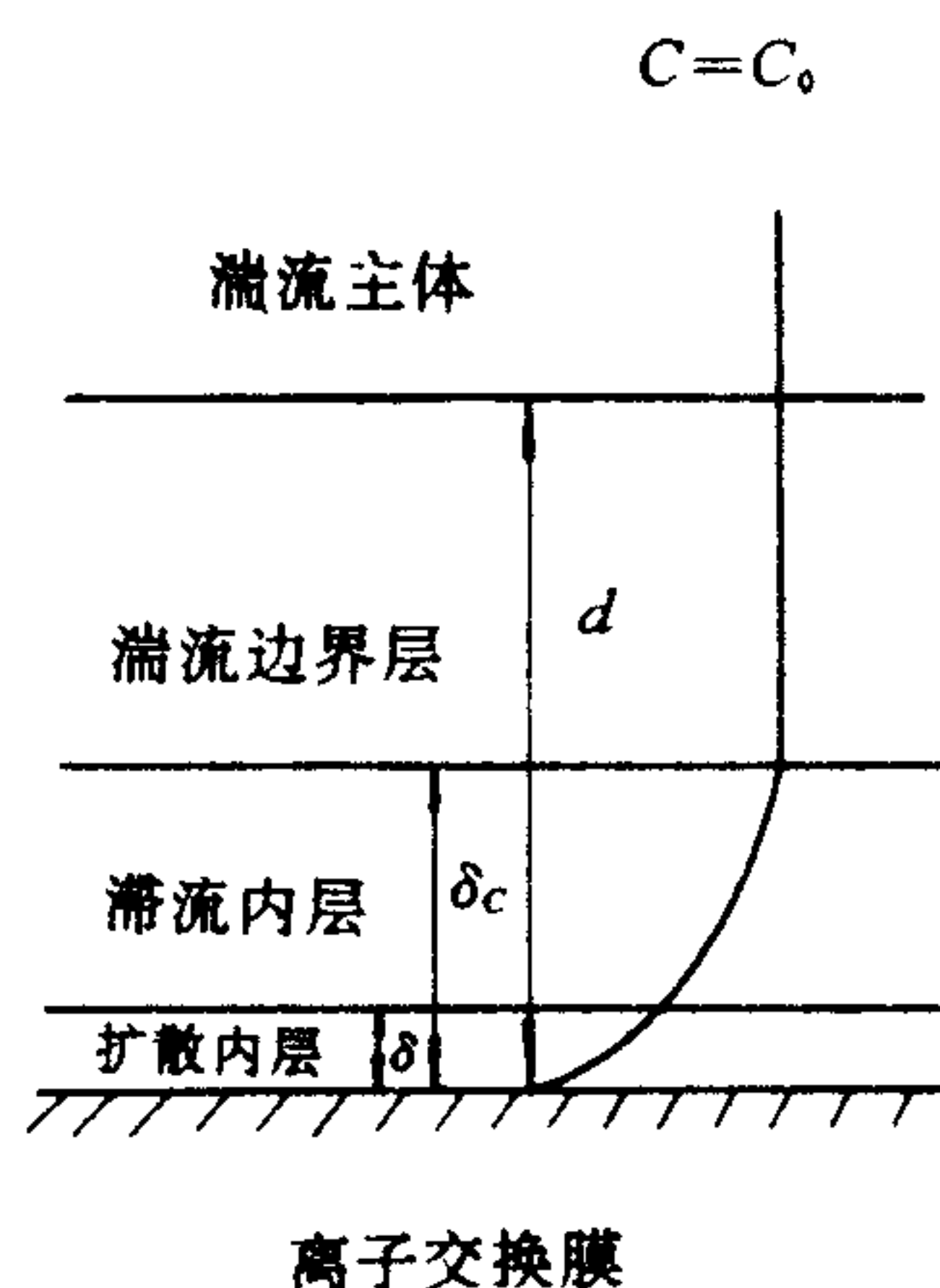


图 4-11 隔室内湍流流体中的浓度分布

B. Г. 列维奇等^[24]在比较严格的流体动力学基础上研究了固-液两相界面间的扩散边界层理论。所谓扩散边界层是指紧靠界面处浓度发生剧烈变化的狭小区域。其厚度既取决于溶液性质、流动速度和状态, 还取决于物质扩散系数。如果溶液中各种组分在一定条件下具有不同的扩散系数, 则具有不同的相应扩散边界层厚度。按照列维奇的理论, 认为当流体作湍流运动时, 其浓度分布可分为湍流主体、湍流边界层、滞流内层和扩散层四个区域, 如图 4-11 所示。

远离膜面处是发展的湍流。其中浓度和平均速度保持不变。往内是湍流边界层, 其中浓度和平均速度按一定规律缓慢变化。在该区域内分子粘度和分子扩散都不起显著作用, 借助湍流旋涡进行动量和物质传递; 再往内为滞流内层。虽然该区域湍流脉动很小, 分子粘度传递的动量要大于湍流脉动所传递的动量, 但由于液体的扩散系数比运动粘度小千倍, 以致由残余的湍流脉动所传递的物质仍远大于分子扩散; 仅仅在滞流内层靠近膜面的最里层即扩散层中分子扩散才占主导地位。当雷诺数 $Re \gg 1$, 普朗特数 $Pr \gg 1$ 时, 传质总阻力几乎全部集中在扩散层内。虽然提高流体的湍流程度可压缩扩散层的厚度, 降低传质总的阻力, 但无论如何强化隔室的传质过程, 其膜面上的分子扩散层是始终存在着的。

可以证明, 在扩散层中浓度是按线性规律分布的。事实上, 假设阳离子 A^+ 不透过阴膜,

由能斯特-普朗克方程和能斯特-爱因斯坦公式,其阳离子 A^+ 和阴离子 B^- 在 x 方向上的传质速率分别为:

$$N_{B,x} = -D_B \frac{dC_B}{dx} - z_B u_B C_B F \frac{d\psi}{dx} \quad (4-28)$$

$$0 = -D_A \frac{dC_A}{dx} - z_A u_A C_A F \frac{d\psi}{dx} \quad (4-29)$$

把(4-28)式和(4-29)式合并起来并考虑到溶液内电中性条件 $\sum z_i C_i = 0$, 得

$$-\frac{N_{B,x}}{D_B} = \frac{d(C_A + C_B)}{dx} \quad (4-30)$$

将上式积分得

$$C_A + C_B = C_A^0 + C_B^0 - \left(\frac{N_{B,x}}{D_B}\right) \cdot x \quad (4-31)$$

此式中, C_A^0, C_B^0 是脱盐室中扩散层之外的溶液 A^+, B^- 离子的浓度(即 $x=0$ 时的浓度)。

由式(4-31)可以看出,在扩散层内离子 A^+, B^- 的总浓度与膜面之间的距离 x 呈线性关系。所以,在扩散层中,离子的扩散传质速率为:

$$J_{A(d)} = -D_{AB} \frac{dC_A}{dx} \quad (4-32)$$

$$J_{B(d)} = -D_{AB} \frac{dC_B}{dx} \quad (4-33)$$

因为系统的不同部分是电性串联的,故在垂直于膜面每点上的电流密度必须相同。

在动力学稳定状态,溶液内由浓度梯度所引起的离子的扩散传质速率及在电动势作用下离子的电迁移传质速率的总和应该与离子透过膜的传质速率保持平衡,即

$$\bar{J}_{B(e)} = J_{B(e)} + J_{B(d)} \quad (4-34)$$

由式(4-24), (4-25), (4-33)和(4-34)得

$$\bar{t}_B \frac{i}{zF} = t_B \frac{i}{zF} - D_{AB} \frac{dC_{AB}}{dx} \quad (4-35)$$

设外部溶液及膜面上 $A^+ B^-$ 电解质的浓度分别为 C_0, C_1 , 并设膜左侧扩散层的厚度为 δ , 那么其内的浓度梯度

$$dC_{AB}/dx = (C_0 - C_1)/\delta \quad (4-36)$$

可见图 4-10(b)浓度分布线 BC 的斜率表征了离子靠扩散通过扩散层的速率。

把式(4-36)代入(4-35)可求得左侧膜面上离子的浓度:

$$C_1 = C_0 - (\bar{t}_B - t_B) \frac{i\delta}{zD_{AB}F} \quad (4-37)$$

由式(4-37)不难看出,随着操作电流密度 i 的升高,左侧膜面上 B^- 离子的浓度不断下降。当电流密度 i 升高到某一临界值,会恰好使该膜面上 B^- 离子的浓度下降到零。很清楚,这种状况已经达到极限条件,因为此时浓度梯度达到最大值,而且不可能更大了。该临界电流密度值被称之为极限电流密度,以 i_{lim} 表示之。此时

$$i_{lim} = \frac{zFD_{AB}C_0}{(\bar{t}_B - t_B)\delta} \quad (4-38)$$

当达到极限电流密度后,若继续增大电流密度,由于左侧膜面上 B^- 离子浓度早已接近于零,势必迫使水解离反应 $H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$ 向右进行,由产生出的 OH^- 来传递超出极限值

的那部分电流。事实上,在电流达到临界值之前,溶液中就存在 H^+ 和 OH^- 离子。不过在中性溶液中它们的浓度是很低的。因而在 C 点 B^- 离子浓度未达到 $10^{-7}mol/L$ 之前, OH^- 对传质不起显著作用。随着在膜面上 B^- 离子浓度的不断下降。尤其在低于 $10^{-7}mol/L$ 之后, OH^- 参予传导电流的比率逐渐升高。这就是所谓浓差极化现象,如图 4-10(c)所示。

对于阳离子交换膜也可以进行类似的说明。

显然,在推导过程中忽略了扩散层内的对流传质过程,在膜相内忽略了对流传质和扩散传质过程。事实上这些传质过程与主要传质过程相比,其作用是微不足道的,故忽略它们对推导结果并没有实质性的影响。

如果膜两侧浓差较大,还要考虑通过膜的扩散电流密度的影响,将式(4-38)修正为:

$$i_{lim} = \frac{zFC_0}{(t_B - t_B)\delta} (D_{AB} + \frac{C_C}{C_0} \cdot \frac{\bar{D}_{AB}\delta}{d_+})^{[25]} \quad (4-39)$$

式中, C_0 ——浓缩液浓度;

\bar{D}_{AB} ——电解质 AB 在膜中的扩散系数;

d_+ ——阳离子交换膜的厚度;

其余符号与前相同。

式(4-38)和(4-39)是描述离子交换电渗析过程极限电流密度的公式。

由上述可知,离子交换膜电渗析浓差极化起源于在膜和溶液两相内离子迁移数的差别。而这个差别正是电渗析赖以进行电渗析浓缩或淡化的根据。

二、浓差极化的特性

1. 单张膜的浓差极化特性

由上述浓差极化的简单数学模型可以推导出单张膜的伏-安特性关系。其理论结果如图 4-12 所示^[26,27]。

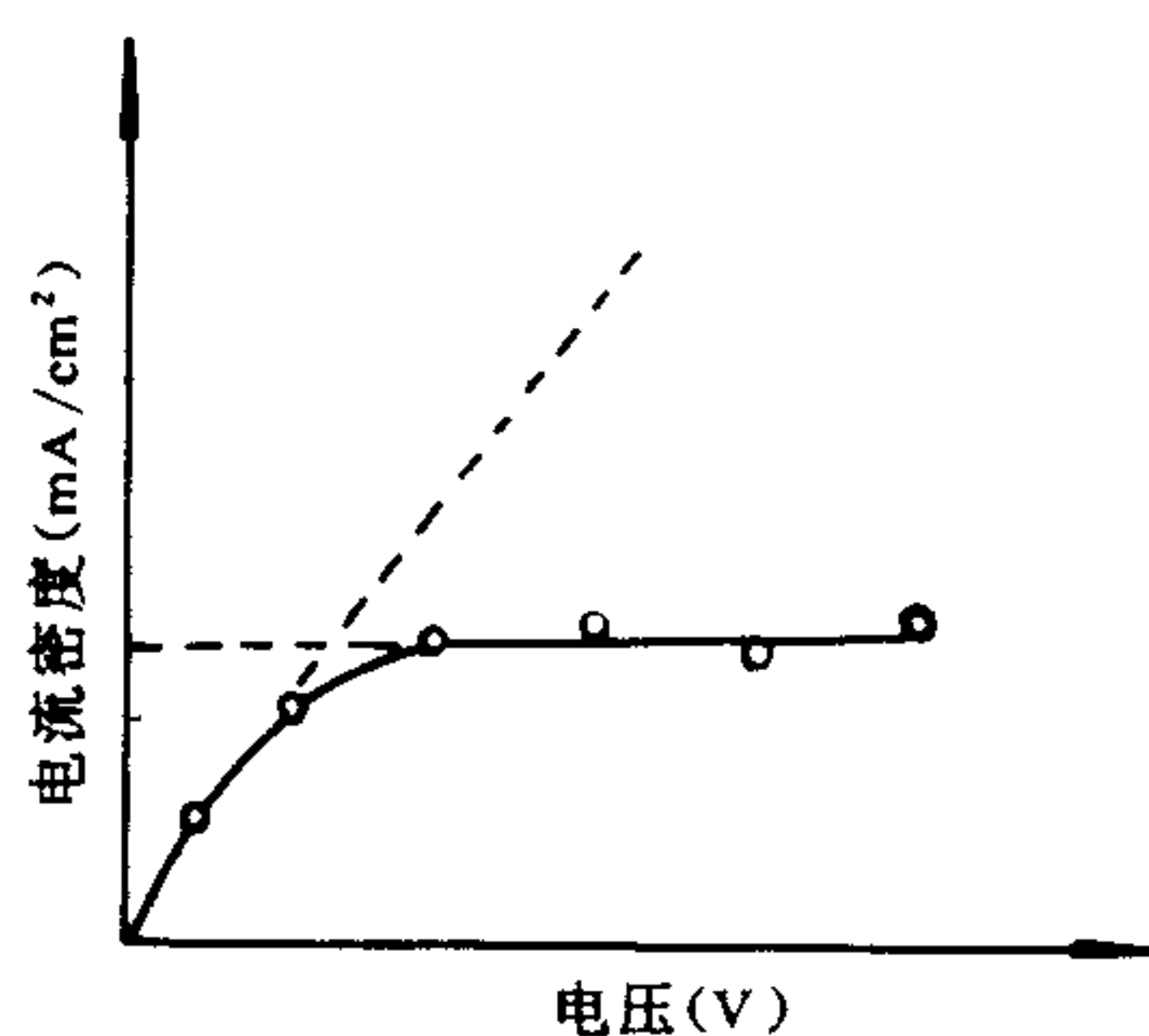


图 4-12 单张离子交换膜的理论伏-安曲线

如图 4-13 所示,在 NaCl 溶液中实际测定结果,阳膜相当吻合,阴膜存在某些差异。而且从观察到的浓差极化所引起的脉冲电流特性也不一样。按理说,当在脱盐室的膜-液界面上形成了离子耗竭层之后,溶液电阻率变得相当大,因此,当超极限值的电流密度通过这层溶液时必然引起非常大的电位降,并迫使其中的水分子解离。在这种情况下,假若突然发生水解离,产生的 OH^- 或 H^+ 离子会一齐透过相应的离子交换膜;当水解离之后,电阻值就降低

了,因而形成了一种脉动电流。这个现象在阳膜中很明显。但是阴膜情况则不完全一样,随着电流密度的升高,溶液 pH 值变化稳定。如图 4-14 所表明的那样。

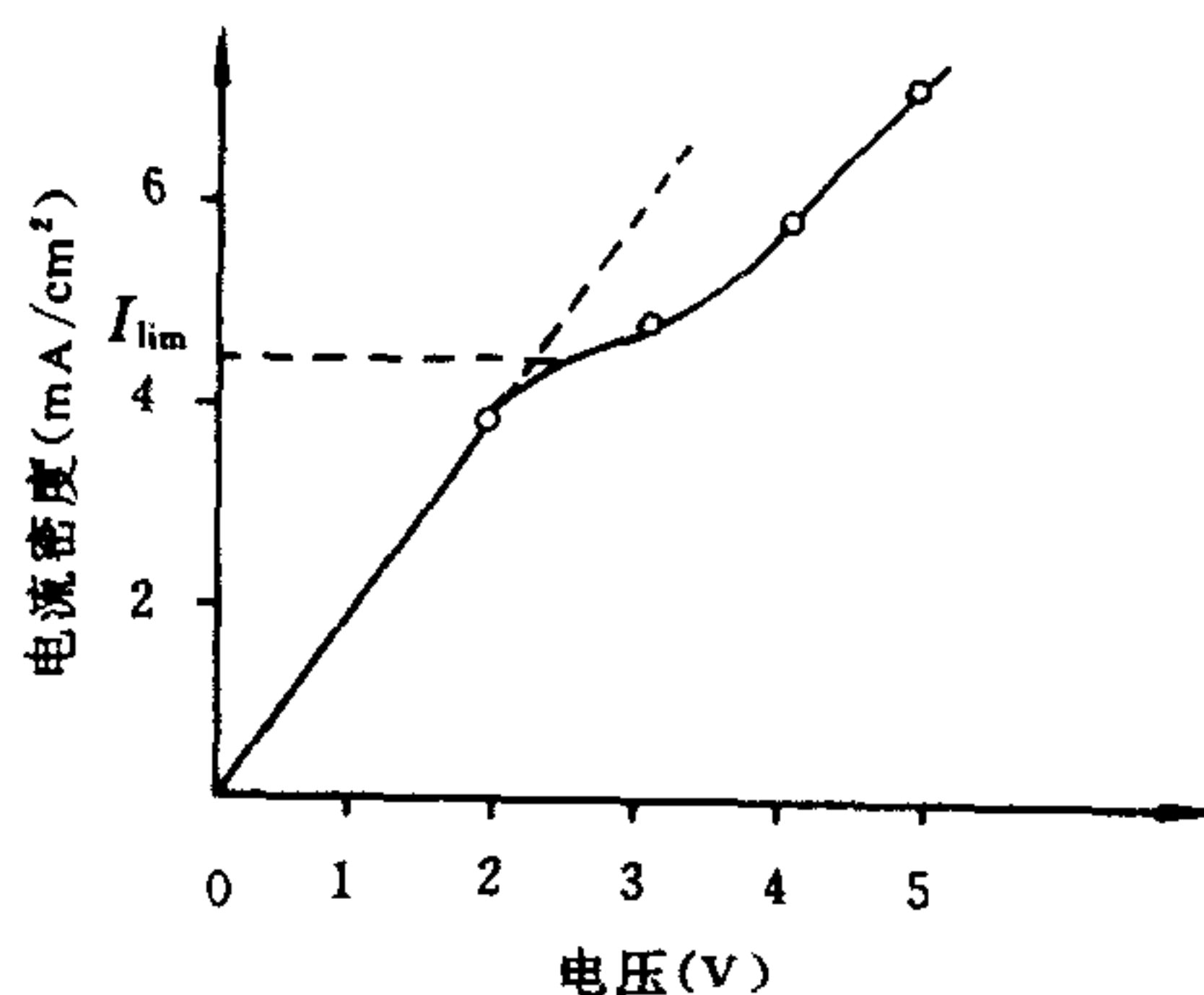


图 4-13 单张阴膜(Selemion AMT-10)伏-安特性曲线

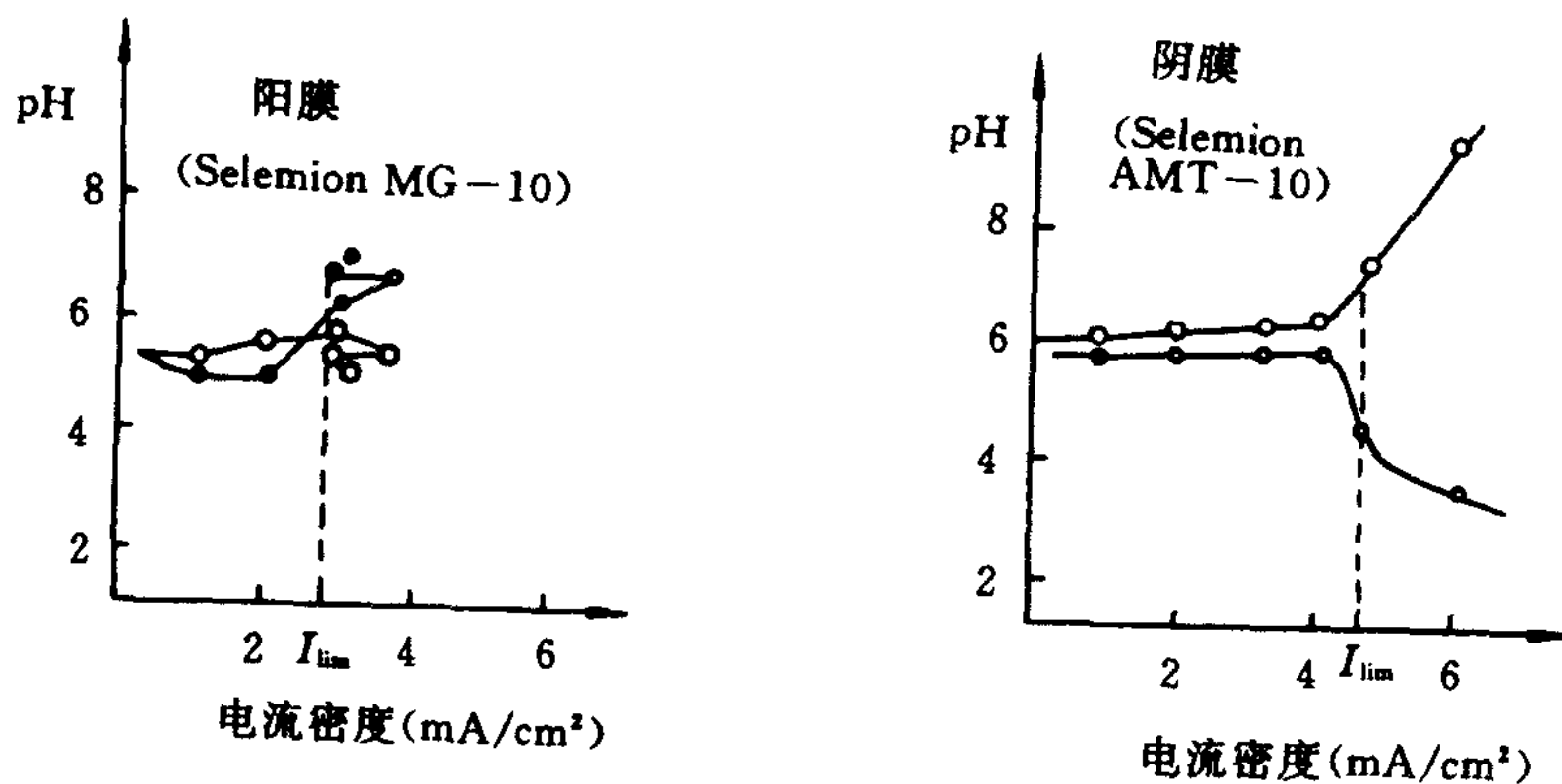


图 4-14 电流密度与溶液 pH 变化关系

2. 一对膜的浓差极化现象

电渗析膜堆是由一张阳膜和一张阴膜组成的单元隔室构成的。从理论上说,在其伏-安曲线上均应出现两个分别对应于阳、阴膜极化的拐点。

在单组分的电解质溶液中,阳、阴膜发生浓差极化的先后次序或者相应极限电流密度的大小主要取决于它们各自反离子的迁移特性。具体说来,在单一电解质 A^+B^- 溶液中,由式(4-38)知:对阳离子交换膜,极限电流密度为

$$(i_{lim})_c = \frac{zFD_{AB}C_0}{\delta(\bar{t}_A - t_A)}$$

对阴离子交换膜,极限电流密度为

$$(i_{lim})_a = \frac{zFD_{AB}C_0}{\delta(\bar{t}_B - t_B)}$$

在同一隔室内,由于水力学条件、电解质浓度、温度相同,那么 D_{AB} 应当相同。两个 δ 值也基本相同。令阳、阴两种膜的极限电流密度的比率为 ψ_a ,则

$$\psi_a^c = \frac{(i_{\text{lim}})_c}{(i_{\text{lim}})_a} = \frac{\bar{t}_B - t_B}{\bar{t}_A - t_A} = \frac{\Delta t_B}{\Delta t_A} \quad (4-40)$$

式(4-40)表明,同一隔室内阳、阴膜发生浓差极化的先后次序或相应极限电流密度的大小主要取决于 ψ_a^c ,即它们各自的反离子在膜相和溶液相中的迁移数的差值之比。若 $\psi_a^c > 1$,则阴膜先极化;若 $\psi_a^c = 1$ 则阴、阳膜几乎同时极化;若 $\psi_a^c < 1$ 则阳膜较阴膜先极化。例如,以国产苯乙烯系异相膜为例,在标准状况下 $\bar{t}_+ = 0.98, \bar{t}_- = 0.94$,由式(4-40)计算出在25℃下,0.05mol/L的NaCl, KCl和NaAc溶液中的 ψ_a^c 分别为0.630, 0.877, 1.35。这表明在NaCl溶液中应阳膜先极化,阴膜后极化。在KCl溶液中阳、阴两种膜应差不多同时极化;而在NaAc溶液中阴膜应先极化,阳膜后极化。实验完全证实了上述结论。因此,我们可以根据膜的反离子的 Δt 值来预测某体系中的阳、阴膜的浓差极化行为^[28]。

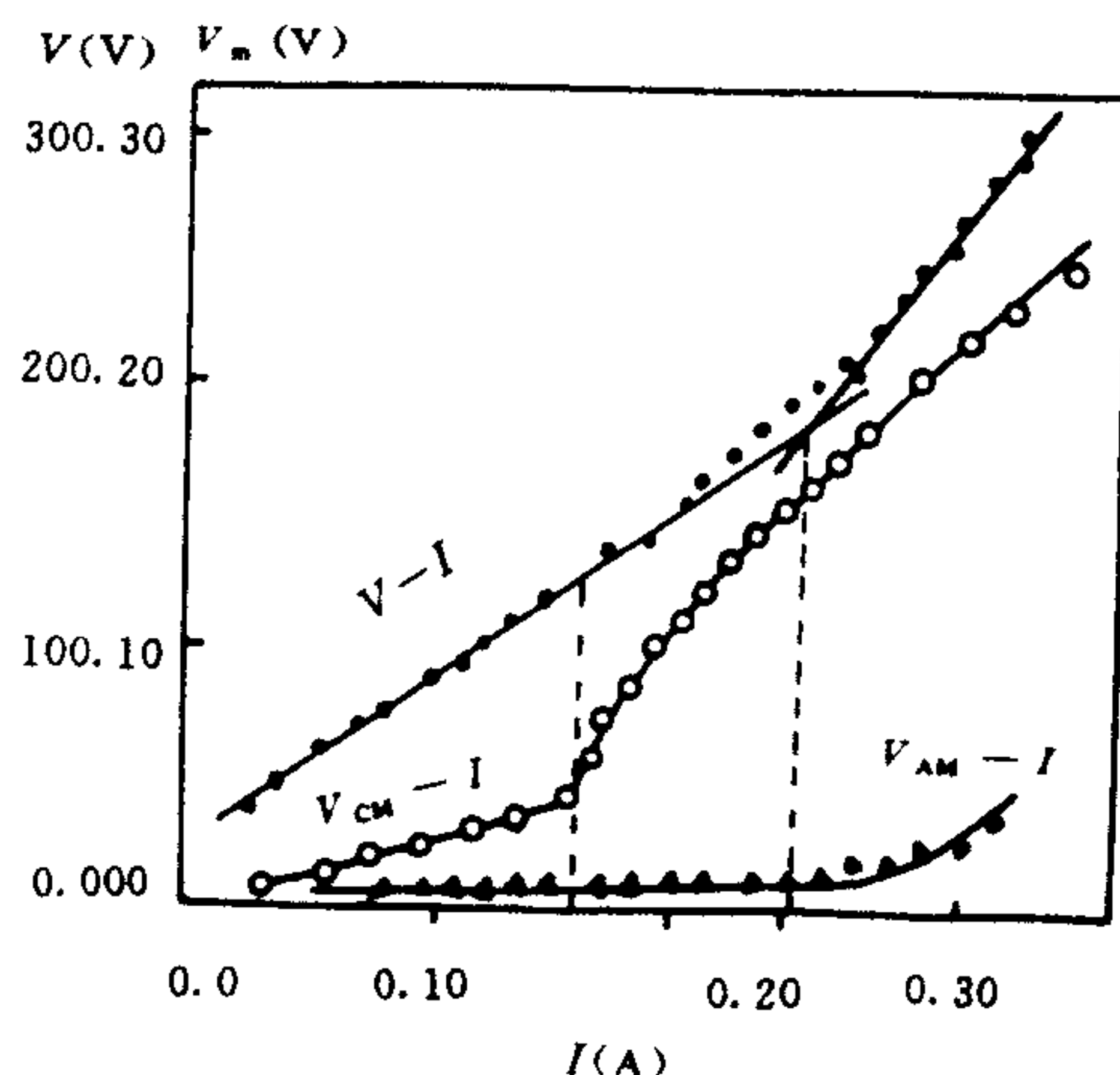


图 4-15 海水体系(0.04632NCl⁻)中 I - V, V_m - I 关系

V_m —单张膜电压降; V —膜堆电压降;

V_{AM} —单张阴膜极化时电压降; V_{CM} —单张阳膜极化时电压降

实验研究进一步指出,即使对于多组分甚至复杂的混合溶液体系,也出现而且也只能出现两个分别对应于两种膜极化的拐点。换言之,不管是阳膜还是阴膜只存在一个分别相应的极限电流密度值。例如,像海水这样复杂的电解质溶液体系,实测结果表明,在伏-安曲线上的确仅仅出现两个拐点,如图4-15所示。当然,如果两张膜的极限电流密度比较接近,则两个拐点的界限就不明显了。

一般说来,由于膜堆内部阳、阴膜不会同时极化,膜堆电阻随着电流密度的变化也应出现两个相应的突变点。采用双膜法的实验研究证实了这种情况。不过第一突变点比较弱,第二突变点比较明显。这表明两种膜先后发生浓差极化引起表观电阻升高的效应是彼此叠加的。或者说通常以膜堆电阻的极大值对应的电流点所确定出的极限电流密度实际上是迟极化者的极限电流密度值^[26],如图4-16所示。

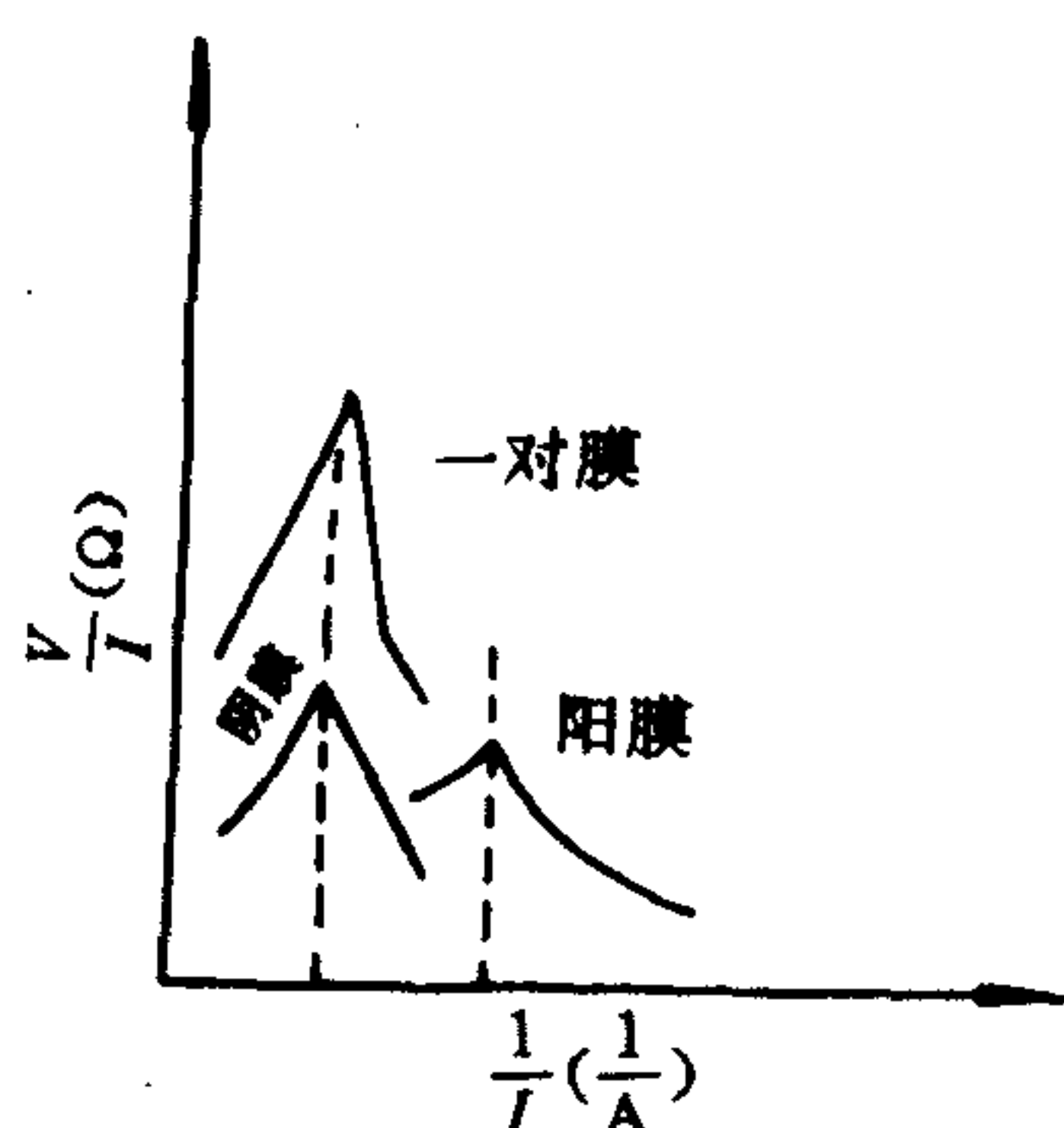


图 4-16 在 NaCl 溶液中 $\frac{V}{I} - \frac{1}{I}$ 及 $\frac{V_m}{I} - \frac{1}{I}$ 关系

3. 实际膜堆中的浓差极化现象

在实际膜堆中离子交换膜的浓差极化现象要比上述简化了的模型复杂得多。在一个实用膜堆中,各隔室中的配水难以做到均匀。此外,在每个膜面范围内,由于隔板网与膜相接触,在其接点附近也可能会引起局部滞流区域,对于有回路隔板来说,在其流道转弯处也会出现死角。这意味着,即使在每个膜面上也较难达到布水均匀。结果在阻力小的地方流量大一些,相反,在阻力大的地方流量小一些。若布水槽被悬浮物堵塞,这种现象愈加严重。

膜堆电渗析条件的这种不均匀性决定了浓差极化发生的实际过程并非如想象的那样是突然剧烈起来的,而是由局部到整体在整个膜面范围内逐渐扩展的。其中流量小的隔室无疑被深度脱盐而首先极化,在同一膜面范围内则必然首先在布水量少的局部极化。若进一步增加电动势,则发生极化范围的电阻率显著升高。按照欧姆定律,所增加的电流密度将趋于自然分配,亦即发生电流由电阻高处向未极化因而电阻率较低的地方发生分流。起初这种现象并不明显,但随着极化范围的蔓延及其极化程度的加剧,这种现象逐渐显著,最终导致整个装置的表现电阻极大升高。因此,从实际多层膜堆所测绘出的伏-安曲线几乎都有一个所谓“极化过渡区”,其大小主要取决于各层间溶液分布的不均匀程度。另一原因是电解质溶液在流道内逐渐被脱盐而引起的浓度下降。研究表明,极限电流密度及单位膜面积脱盐量均随隔室流道长度增加而呈指数律下降,如图 4-17 所示^[29]。但由于电阻率较低的浓水系统的调节作用,一般说来,电流密度 i 随流程长度(或随脱盐率)的下降速率要比脱盐室溶液浓度下降速率缓慢。其极化参数即衡量极化可能性尺度的电流密度与脱盐室内电解质浓度的比率 i/C_d 的最大值总是出现在隔室的出口端。换言之,在通常情况下沿隔室流道上的各点并非同时达到极化状态,而总是在出口端首先极化,而且流道越长,出口端越易提前极化。为了使装置以最大产量安全运行,最好沿流程各点均用低于对应 $(i/C_d)_{lim}$ 的值的电流密度操作。但这在实际上是难于达到的。而通常只能以出口端极化参数 $(i/C_d)_{lim}$ 为限的整个膜面范围内的平均电流密度来运行。这意味着除出口端之外在隔室大部分范围内均处于远离极限值的工况。显然,这就限制了装置的生产能力。由此可见,即是仅从获得较高的极限电流密度和较大的产水量而言,无回路短流程隔板也较长流程多回路隔板优越。这也就是我们自 1973 年以来集中进行研制和大力推广短流程隔板以及开展新型隔板概念设计的重要原因之一。

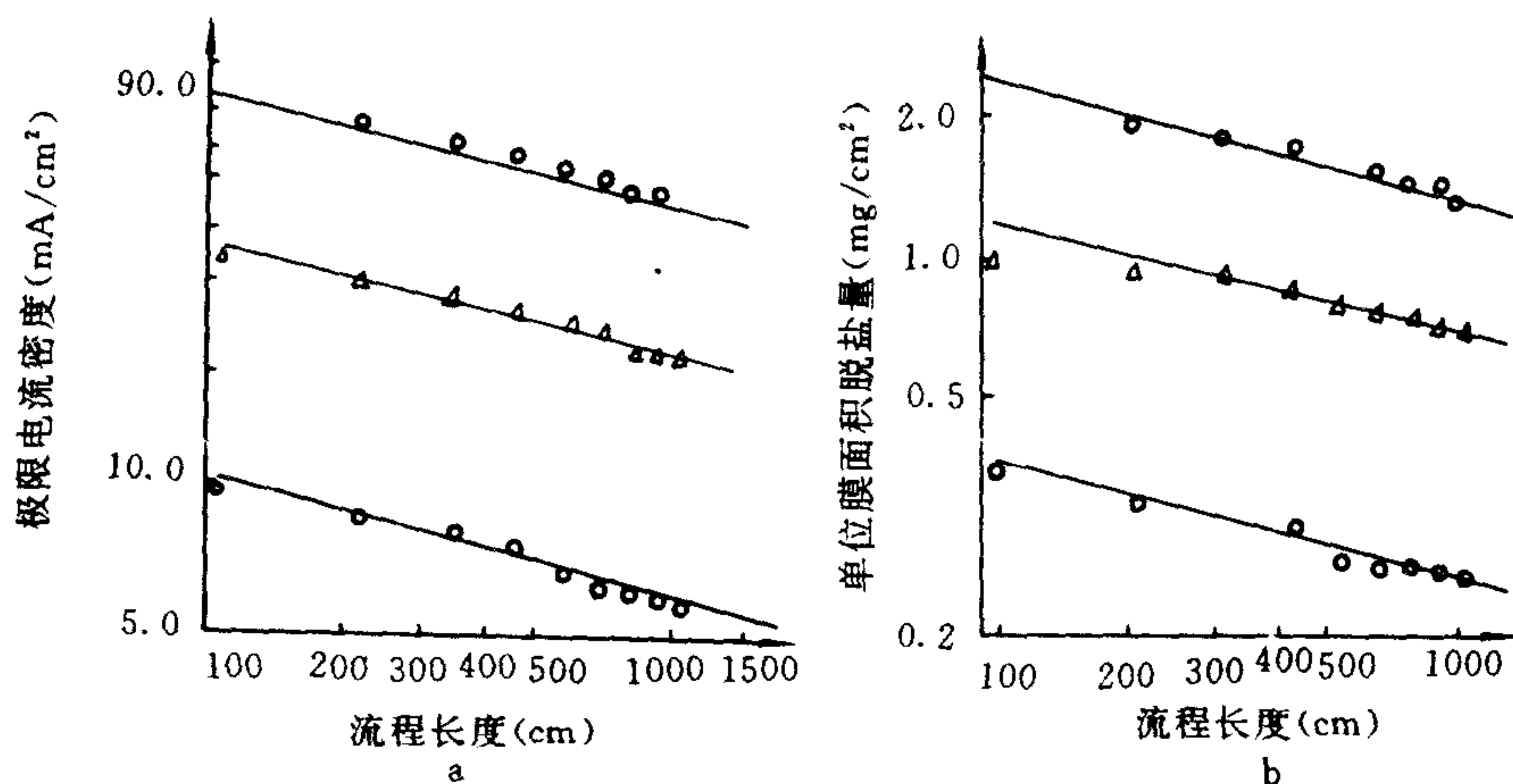


图 4-17 极限电流密度与流程长度的关系(a)
以及单位膜面积脱盐量与流程长度的关系(b)

三、影响极限电流密度的诸因素

1. 电解质溶液浓度对极限电流密度的影响

由式(4-11)知,在保持隔室间溶液流动状态恒定并忽略温度梯度、压力梯度影响的条件下,扩散传质速率与浓度梯度成正比。而在通常情况下主体溶液的浓度 C_0 越高,浓度梯度 $\frac{dC_i}{dx}$ 亦越大,极限电流密度也越高,如式(4-38)或(4-39)所示。故在循环式脱盐的场合,随着脱盐率的升高,相应的极限电流密度逐渐下降,而在一次式脱盐的场合,在接近出口端的脱盐段其极限电流密度最低,因此,必须相应地调节操作电流密度。

2. 扩散层厚度对极限电流密度的影响

离子交换膜浓差极化的发生和发展是由以膜-液界面间的扩散传质为控制步骤的。因此通过适当地增加隔室流速、减小隔板厚度或者填充搅拌效果好的隔网等手段可以减小扩散层的厚度,因而可以相应地提高极限电流密度。

威尔逊由实验证实^[30],在一定的流速和浓度范围内扩散层的厚度 δ 与隔板的厚度 d 以及脱盐室溶液流速 v 成反比,即:

$$\delta = k' / v \cdot d \quad (4-41)$$

将式(4-41)代入(4-38)得:

$$v \cdot C_0 = k' (\bar{t}_A - t_A) i_{lim} / z F D_{AB} d \quad (4-42)$$

式中, k —— 常数;

v —— 与 i_{lim} 相对应的脱盐液流速 (cm/s);

d —— 隔板厚度。

对于一定的电解质和膜、隔室系统,在恒温条件下,

$$k = \frac{k' (\bar{t}_A - t_A)}{z F D_{AB} d}$$

式中 k 为无因次常数。

故可把式(4-42)改写为：

$$v \cdot C_0 = ki_{lim} \quad (4-43)$$

如上所述,由于在脱盐过程中 i 和 C_0 均是沿流程不断变化的,因此必须用平均电流密度和对数平均浓度来完整地表示上述关系:

$$v \cdot C_m = ki_{lim} \quad (4-44)$$

$$C_m = \frac{C_{di} - C_{do}}{\ln \frac{C_{di}}{C_{do}}}$$

式中, C_m ——对数平均浓度(N);

C_{di} ——脱盐室进水浓度(N);

C_{do} ——脱盐室出水浓度(N)。

然而实际应用中发现,确如当初威尔逊本人所指出的那样,式(4-44)纯粹是一个经验式,误差较大,后来研究表明,若将其做如下修正,则更符合实际:

$$i_{lim} = kV^n C^m \quad (4-45)$$

式中, n ——脱盐液线流速指数;

m ——脱盐液浓度指数;

k ——常数。

m 和 n 分别定量地描述了脱盐液浓度和流速对极限电流密度的影响关系。事实上,由实验求出的脱盐溶液浓度与极限电流密度的关系如图 4-18 所示。

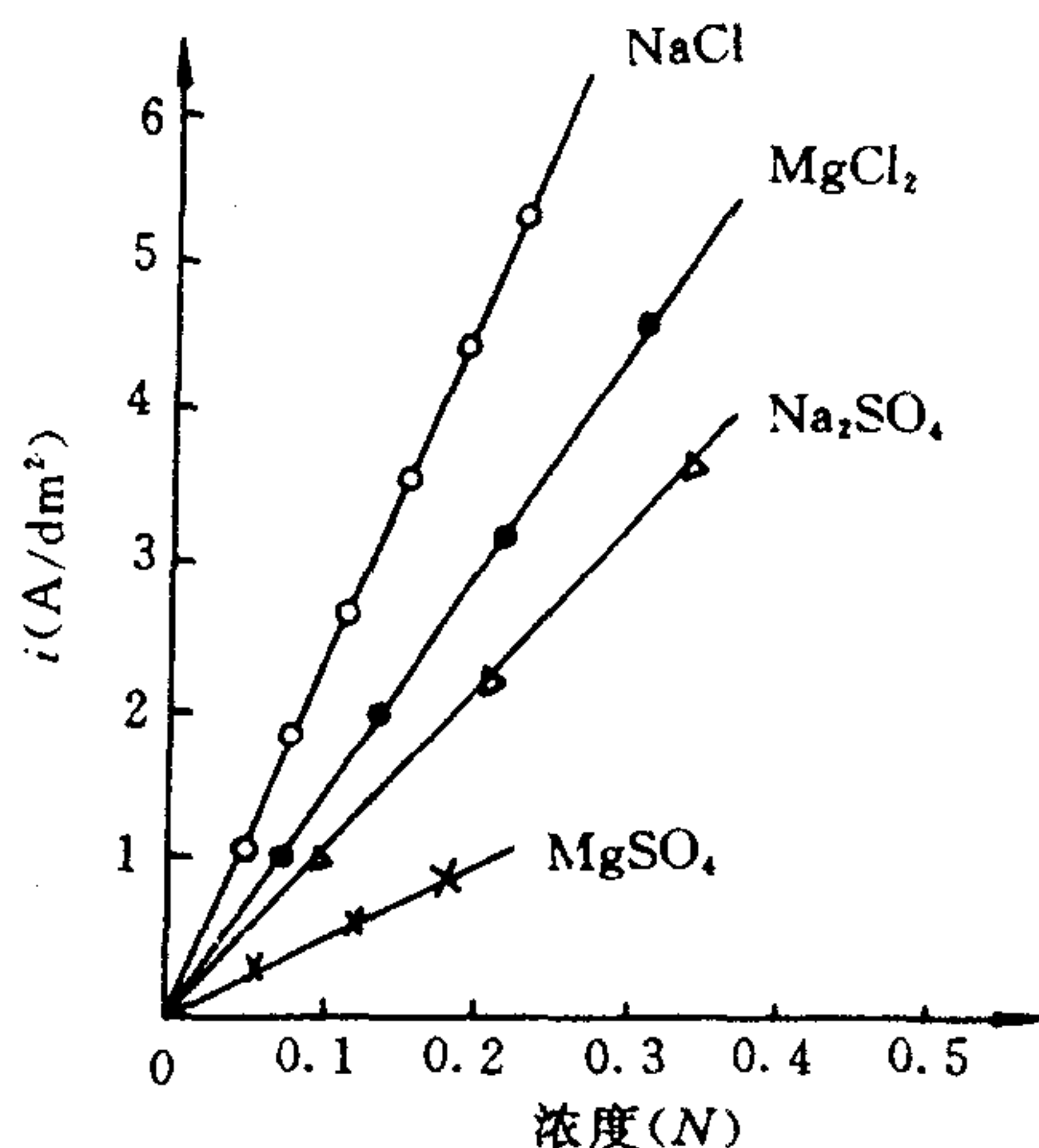


图 4-18 阴离子交换膜的极限电流密度
与各种溶液浓度的关系

3. 溶液温度对极限电流密度的影响

离子交换膜和电解质溶液的电阻率受温度影响很大。实验结果表明,电解质溶液温度每升高 1°C ,其电阻率大约下降 $2\% - 2.5\%$ 。又因在膜-溶液界面内扩散传质和电迁移传质是主导传质过程,当浓度梯度一定时,离子的扩散传质速率与其扩散系数 D 成正比。而在通常

情况下,每升高 1°C , D 增加 $2\% - 2.5\%$ 。若以 18°C 时的离子迁移速率为基准,根据科尔乌希公式,便可计算出 $t^{\circ}\text{C}$ 时离子迁移速率:

$$J_t = J_{18} [1 + a(t - 18) + b(t - 18)^2] \quad (4-46)$$

式中, J_{18} 为 18°C 时离子的迁移速率; a, b 为系数。实验结果表明,对于大多数离子, a 的平均值为 0.02 左右,即温度每升高 1°C ,离子迁移速率增大 2% 左右。这显然有助于提高极限电流密度。

此外扩散层厚度 δ 亦受温度影响。事实上,由流体力学理论,扩散层厚度 δ 是隔室内液体雷诺数的函数

$$\delta = k\text{Re}^{-n} = k\left(\frac{dev\rho}{\mu}\right)^{-n} \quad (4-47)$$

式中, k ——常数;

Re ——雷诺数;

de ——隔室当量直径(m);

v ——溶液平均流速(m/s);

ρ ——液体的密度(kg/m^3);

μ ——溶液的粘度($\text{Pa} \cdot \text{s}$)。

将式(4-47)代入式(4-38),得:

$$i_{\text{lim}} = zFD_{\text{AB}}C_0\left(\frac{dev\rho}{\mu}\right)^n/k(\bar{t}_{\text{B}} - t_{\text{B}}) \quad (4-48)$$

大多数电解质溶液的粘度每升高 1°C 约下降 2.5% 左右。格拉斯顿实验后指出,在不搅拌的溶液中 20°C 时的扩散层的厚度为 70°C 时的 3 倍。由式(4-48)可知,这些因素的综合作用无疑对极限电流密度产生显著的影响。高温电渗析实验研究结果表明^[31], 75°C 时的极限电流密度为 25°C 时的 2.5 倍。

由式(4-48)可以看出,严格说来,水温对极限电流密度的影响并非线性关系。然而大量的研究表明,在电渗析系统固定的情况下,水温和极限电流密度按线性关系处理可以满足工艺设计的要求,其经验公式可表示为

$$i_{\text{lim}} = A + Bt \quad (4-49)$$

式中, A ——水温 0°C 时的极限电流密度(mA/cm^2);

B ——极限电流密度的温升系数;

t ——水温($^{\circ}\text{C}$)。

不同电解质水溶液浓度 C 与其极限电流密度的温升系数 B 也可按线性关系处理:

$$B = k_1 + k_2C \quad (4-50)$$

式中, C 为不同水型溶液浓度(N); k_1, k_2 为常数。

A, B 和 k_1, k_2 可以容易地由试验确定。这样便可利用式(4-49)和(4-50)方便地由某一种电解质溶液在某一温度下的极限电流密度值而推算出利用同一装置处理另外任意一种水型在任意水温下的极限电流密度值。极限电流密度与水温的关系及不同水型极限电流密度的温升系数与浓度的关系如图 4-19 和图 4-20 所示^[32, 33]。

4. 电解质溶液体系对极限电流密度的影响

离子成分不同的单一电解质溶液体系,其电渗析行为存在很大差异。例如,同样均为

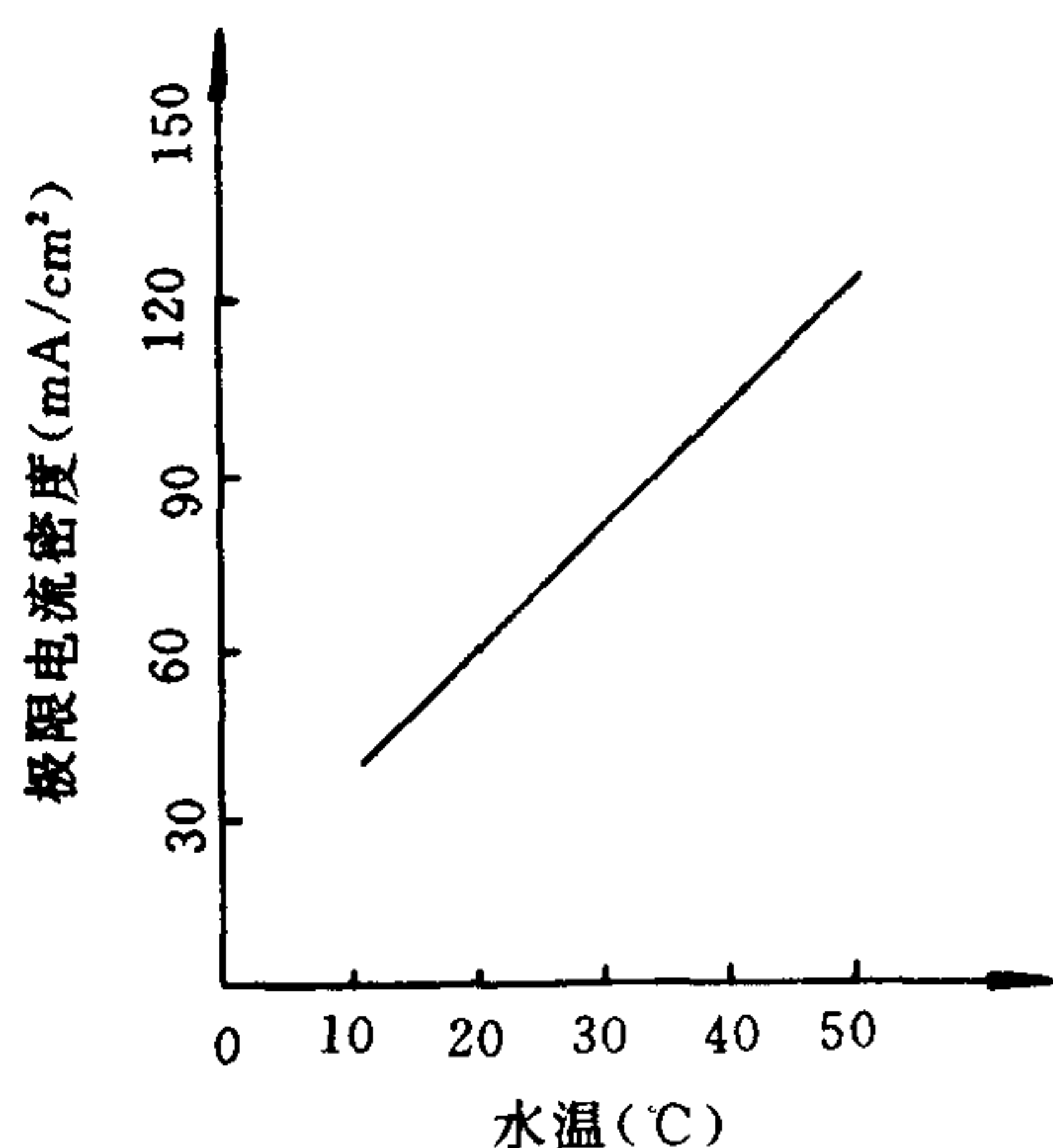


图 4-19 极限电流密度与水温的关系

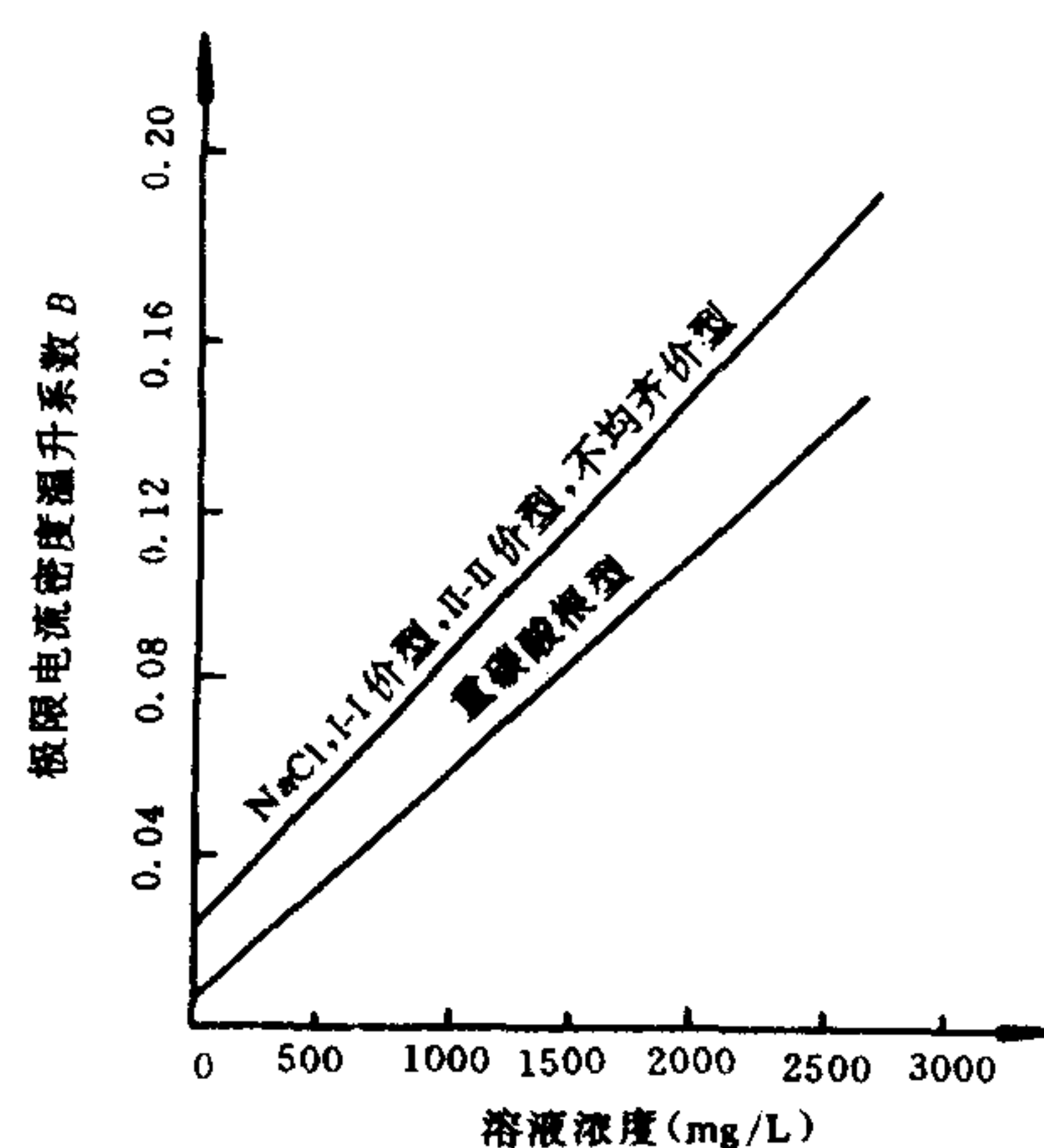


图 4-20 不同水型极限电流密度温升系数与溶液浓度的关系

0.05N 的 NaCl, KCl, CaCl₂, BaCl₂, HCl 和 NaOH 溶液, 其单张膜的伏-安曲线如图 4-21 和 4-22 所示。这可由式(4-42)得到解释。此式中不仅 δ 因离子不同而异, 且 $D/(\bar{t}-t)$ 也不同。同样一张阳膜, 在 18°C 0.05N 的 MgSO₄, MgCl₂, CaCl₂ 和 NaCl 溶液中 $D(\bar{t}-t)$ 大小之顺序为 MgSO₄ < MgCl₂ < CaCl₂ < NaCl; 对于阴膜则相应大小之顺序为 MgSO₄ < CaCl₂ < MgCl₂ < NaCl, 实测结果完全证实了上述计算。

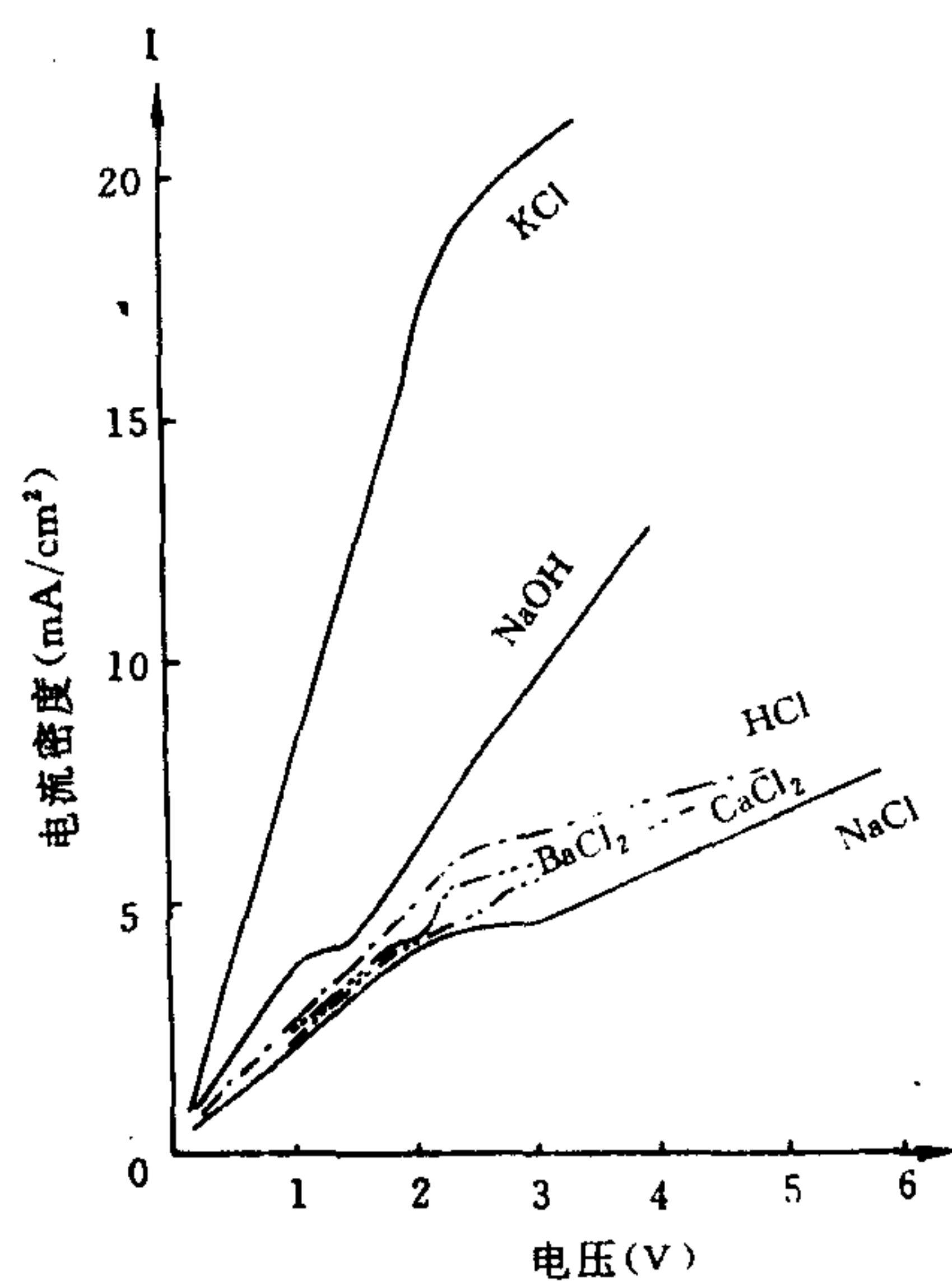


图 4-21 在不同溶液体系中阳膜伏-安曲线

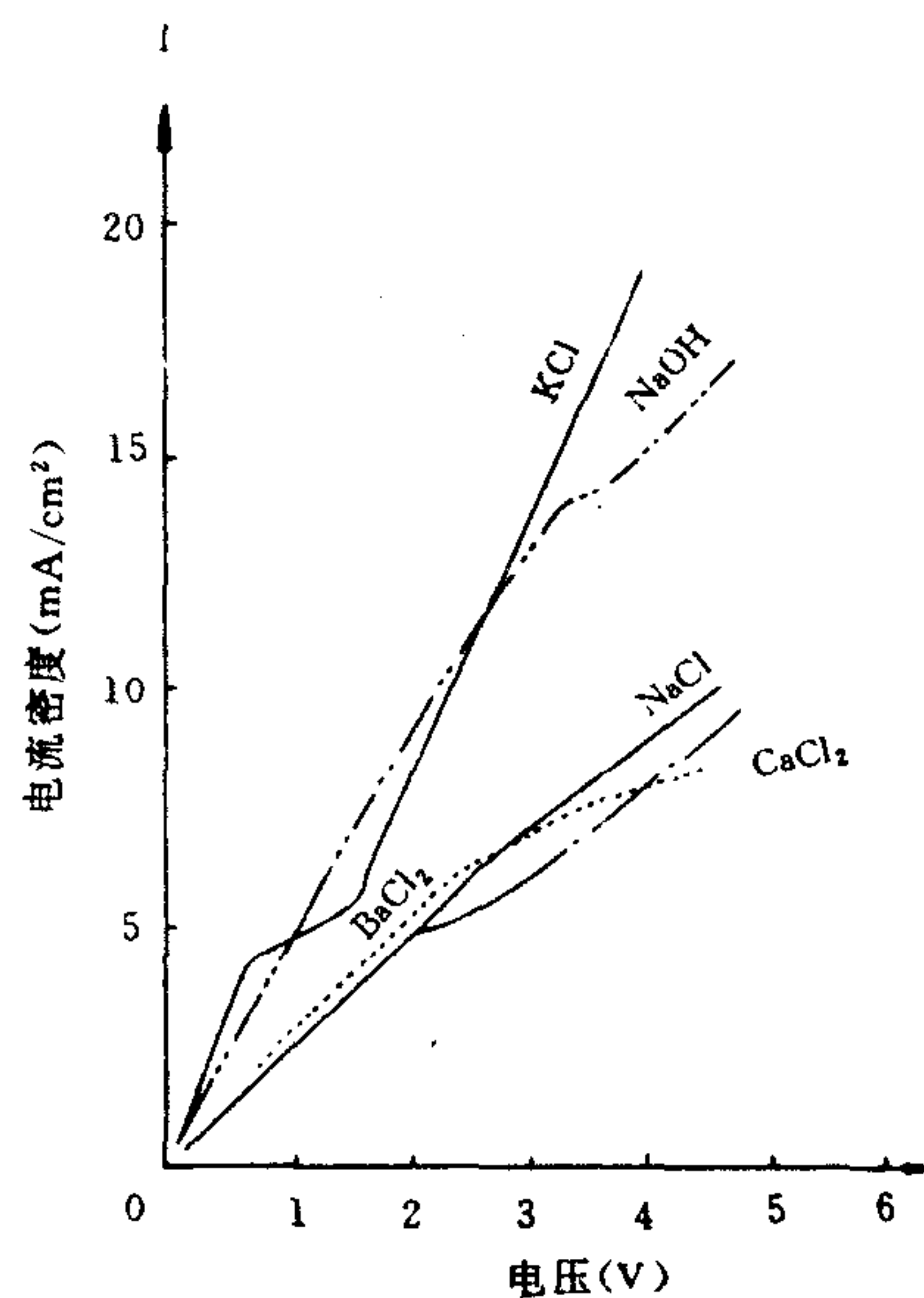


图 4-22 在不同溶液体系中阴膜伏-安曲线

如果我们定义一个极限电流密度系数 $\psi = (i_d/C)_i / (i_d/C)_{NaCl}$, 即以 NaCl 溶液体系的极限电流密度为基准来比较其他常见溶液体系的极限电流密度大小, 结果如表 4-4 所示^[34]。

表 4-4 不同电解质溶液体系的极限电流密度系数 ψ

电解质溶液体系	极限电流密度系数 ψ	电解质溶液体系	极限电流密度系数 ψ
NaCl	1.00	Na ₂ SO ₄	0.71
KCl	1.51	MgSO ₄	0.45
NH ₄ Cl	1.50	(NH ₄) ₂ SO ₄	0.70
CaCl ₂	0.81	NaNO ₃	0.93
LiCl	0.76	NaHCO ₃	0.30
MgCl ₂	0.73	NaBr	1.02

对于二组分甚至多组分溶液体系,离子交换膜的极化行为主要取决于溶液体系内所含的主要离子成分,即占总当量浓度 50% 以上的离子。例如,在 NaCl 和 KCl 混合电解质溶液中,极限电流密度和组成比之间的关系是一条直线,如图 4-23 所示^[35]。与由混合体系溶液极限电流密度扩展公式

$$i_{\text{lim}} = C_0(x_A D_{AX} + x_B D_{BX})F / (t_X - \bar{t}_X)\delta \quad (4-51)$$

所推导出的结果一致。

式中, x_A, x_B ——为溶液中电解质 AX 和 BX 的克当量分数;

D_{AX}, D_{BX} ——为溶液中电解质 AX 和 BX 的扩散系数(cm^2/s);

t_X, \bar{t}_X ——阴离子 X 在溶液和膜中的迁移数;

δ ——扩散层厚度(cm);

C_0 ——主体溶液中电解质的浓度(N)。

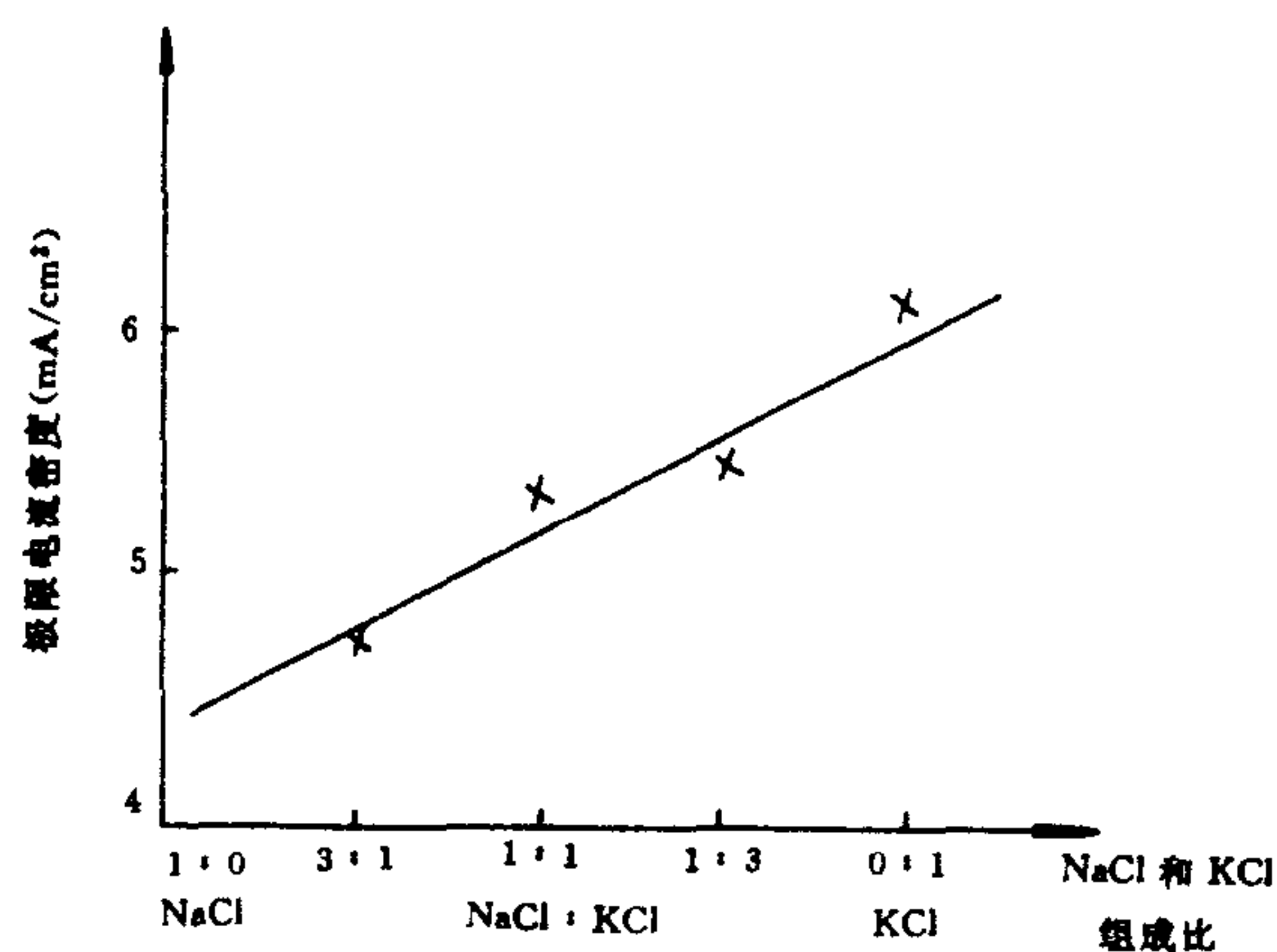


图 4-23 NaCl 和 KCl 的组成比与极限电流密度间的关系

再如,对总当量浓度都为 30meq 的如下四种溶液体系,I:NaCl(31.2meq/L),II:NaCl(20.0meq/L)+MgSO₄(10.0meq/L),III:NaCl(20.0meq/L)+NaHCO₃(10.0meq/L),IV:MgSO₄(29.1meq/L),其极限电流密度的大小之顺序为:

$$i_I > i_{II} > i_{III} > i_{IV}$$

极限状态的膜堆电压和脱盐率也均按此规律变化。海水是一种含多种电解质的复杂的体系,其浓差极化的行为也主要取决于海水中的主要成分 NaCl。然而,体系中存在的次要离子成分对于极限电流密度也有较大影响。例如,在 NaCl(20.0meq/L)+MgSO₄(10.0meq/L)和

NaCl(20.0meq/L) + NaHCO₃(10.0meq/L)两种溶液体系中,占总盐当量浓度 2/3 的都是 NaCl,但由于次要成分不同,所以前者的极限电流密度等参数比后者的高,这表明在所研究的溶液体系范围内 HCO₃⁻ 溶液体系硬度的升高,其对应的极限电流密度、膜堆电压和脱盐率等均逐渐减小。例如,在 20. meq/L 的 NaCl 溶液中加入 10. 0meq/L 的 MgSO₄,虽其总盐当量浓度提高了 1/3,但其极限电流密度却仅有微小的增加^[36]。

5. 离子交换膜对极限电流密度的影响

离子在膜、液两相中的迁移数的差值 Δt 是导致浓差极化的内在因素。因此,改变离子在膜相内的迁移数可以改变极限电流密度。采用多孔中性膜之所以能减轻或延缓浓差极化就是基于这种考虑。然而,由于中性膜的电流效率很低,实际上并没有多大的实用价值。通常,膜的迁移数与膜的其他性能指标是相互关联、相互制约的。因而膜的其他性能指标也会直接或间接地影响离子的迁移特性从而也影响极限电流密度。

膜的活性基团类型对浓差极化也有影响。不同活性基团对不同离子的亲合能力不一样,从而导致选择透过性能的差异。在这方面虽有些研究报道,但至今仍有许多没弄明白的问题。没有活性基团的中性膜,由于离子可以无约束地进行定向迁移,显然不易发生浓差极化。就是由磺酸基团和季铵基团所组成的两性膜,由于要保持唐南膜平衡,故与单一基团的膜相比,同名离子将更多地透入脱盐室,同样可以延缓浓差极化的发生。

尽管如此,但就实用的选择性离子交换膜而言,膜内离子迁移数的变化范围并不大,所以膜种类对极限电流密度的影响一般说来并不显著。曾对国内外十多种商品膜在相同条件下进行实验,测试结果证实了上述结论。

四、浓差极化的危害与防治

一旦操作电流密度接近或超过临界状态,便会引起浓差极化现象。在这种情况下,由于脱盐室内膜面上电解质离子的浓度比主体溶液浓度低得多,而浓缩室膜面上的离子浓度比主体溶液中的又高得多,由此而产生极大的危害性。

1. 浓差极化的危害

(1)在脱盐室内假若膜面上离子浓度 C' 比主体溶液浓度 C 低得多,即 $C' \ll C$,那么就会引起很高的极化过电位,其后果是:

1)使膜堆表观电阻明显增大,电流密度下降,脱盐率降低。

设考虑一电渗析膜堆单元,当发生浓差极化时,所引起的浓差电位势如图 4-24 所示。若膜是理想透过的,即 $\bar{t}_+ = 1, \bar{t}_- = -1$,对于 1-1 价型电解质溶液,设脱盐室膜面和浓缩室膜面上离子浓度分别为 C', C'' ,并且两侧膜面与主体溶液间浓度变化相等,即 $\Delta C' = \Delta C'' = \Delta C$,那么极化膜面电位为:

$$\begin{aligned} E_{2m\varphi} &= -(\bar{t}_+ - \bar{t}_-) \frac{RT}{F} \ln \frac{C'' + \Delta C}{C' - \Delta C} \\ &= -\frac{2RT}{F} \ln \frac{C'' + \Delta C}{C' - \Delta C} \end{aligned} \quad (4-52)$$

未极化时膜面电位:

$$E_m = -(\bar{t}_+ - \bar{t}_-) \frac{RT}{F} \ln \frac{C''}{C'} \quad (4-53)$$

由此得极化电位：

$$E_p = E_{2m} - E_m = -\frac{2RT}{F} \left(\ln \frac{C'' + \Delta C}{C' - \Delta C} + \ln \frac{C'}{C''} \right) \quad (4-54)$$

令 $\xi = C'/C''$, $\Delta'' = \Delta C/C''$, 则(4-54)便可改写为：

$$\begin{aligned} E_p &= -\frac{2RT}{F} [\Delta'' - \ln(\xi - \Delta'') + \ln \xi] \\ &= -\frac{2RT}{F} [\Delta C + \Delta''/\xi + \frac{1}{2}(\Delta''/\xi)^2 + \dots] \end{aligned} \quad (4-55)$$

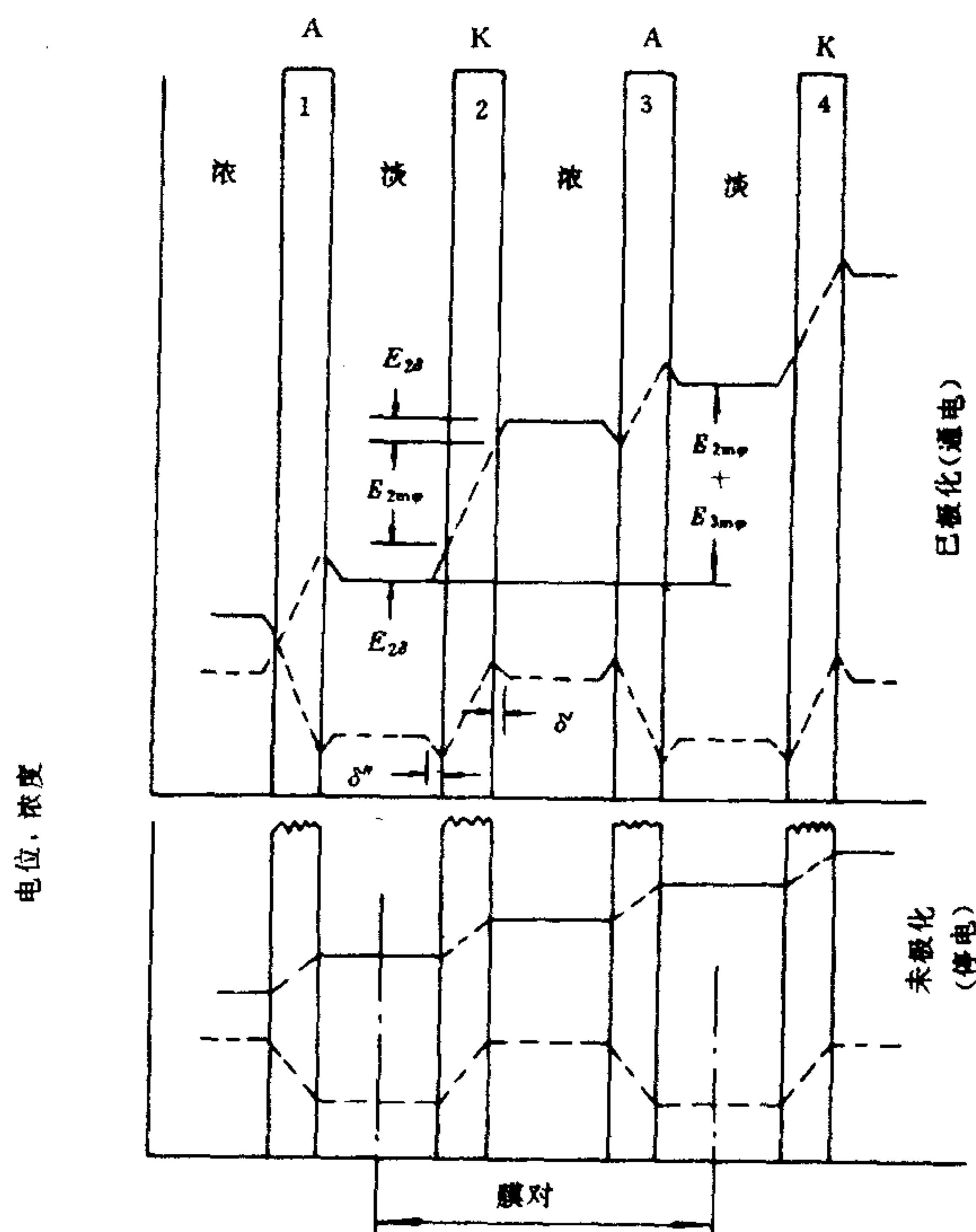


图 4-24 浓差极化引起的浓差电位和反电动势示意图

——电位； ---- 浓度

对于该级数,显然只有在 $\Delta'' = \Delta C/C'' < C'/C'' = \xi$ 的条件下才能很快地收敛。但是在发生浓差极化的情况下,因为 $\Delta C \approx C'$,所以上述条件不能成立^[37]。可见由浓差极化所引起的反电动势是很高的。在通常情况下,通过计算可知,每张极化膜的浓差电位大约在 0.5—1.0V 范围。在海水脱盐装置中,反电动势足可使一只小电灯泡亮起来。而且浓差极化越严重, E_p 也越大。极化电位的方向与外加电动势的方向相反,所以一旦发生浓差极化,必然要额外消耗一部分电能来克服这种反电动势,故引起系统电阻升高,电流密度下降,脱盐率降低。要想保持电流密度恒定,只好靠升高操作电压来达到,但这样做的结果是加剧了浓差极化,从而造成了上述过程的恶性循环。

2)使电流效率下降。

假若脱盐室膜面离子浓度接近于零,那么通过膜的一部分电流将要由水解离产生出的

H^+ 和 OH^- 离子来传递,结果引起脱盐电流效率明显降低。对于脱除单一离子的电流效率,例如实测的电渗析处理 0.05N 的氯化钙溶液的电流效率与电流密度间的关系如图 4-25 所示。由图可以看出,在电流密度小于极限值时,电流主要由反离子来传递,同名离子的迁移量主要取决于膜的选择透过性。 H^+ 和 OH^- 离子浓度与反离子浓度相比很小,它们在迁移电流方面的作用可以忽略。当电流密度增加的时候,每一种离子迁移的电流虽然都增加了,但它们迁移电流的比率仍保持恒定。因此,实际上电流效率仍然没有变化,并且保持较高的值。

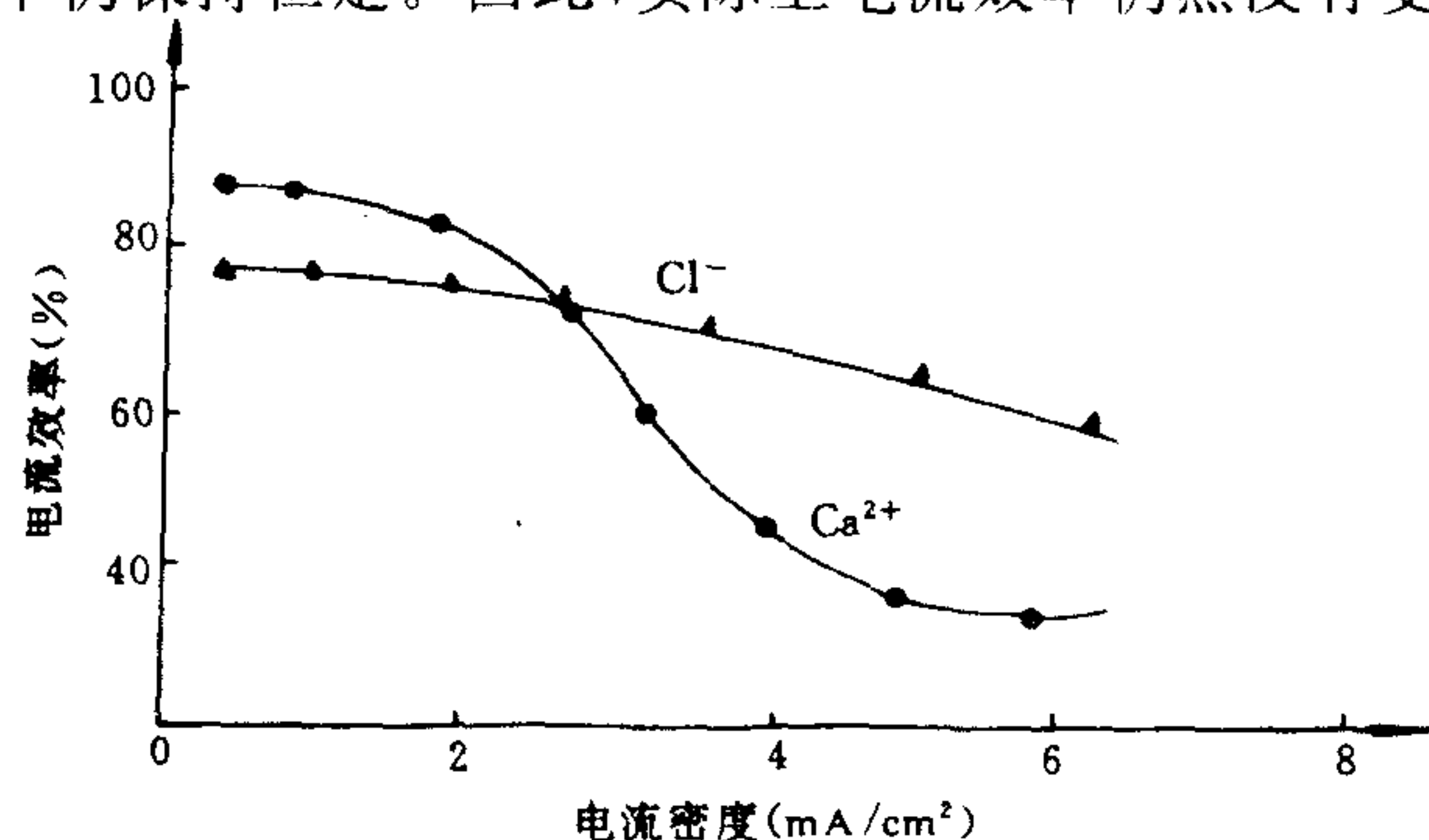


图 4-25 电流效率与电流密度的关系

当电流密度达到并逐渐超过极限值后,浓差极化和水解离开始发生,越来越多的 H^+ 和 OH^- 参与传递电荷,因而电流效率急剧下降。但当电流密度进一步升高时,反离子迁移电流的量增加,因而由电解质溶液浓度变化所计算出的电流效率的下降速率相对地变得缓慢起来。

由脱盐液浓度变化所计算出的电流效率与电流密度之间的关系同样反映出类似的变化规律。如 1975 年我们用电渗析法由自来水制取初级纯水的一个实测结果如图 4-26 所示^[38]。

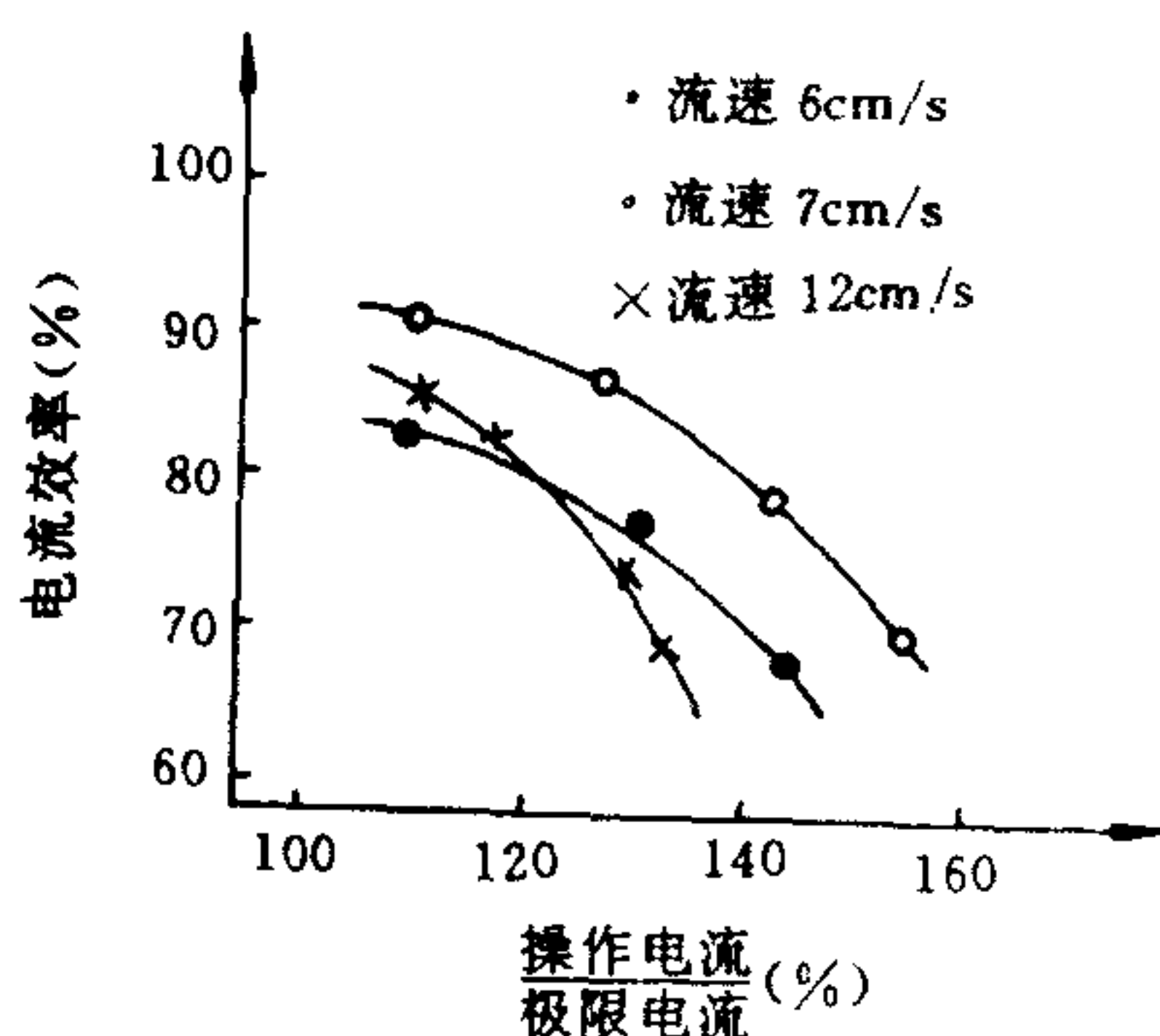
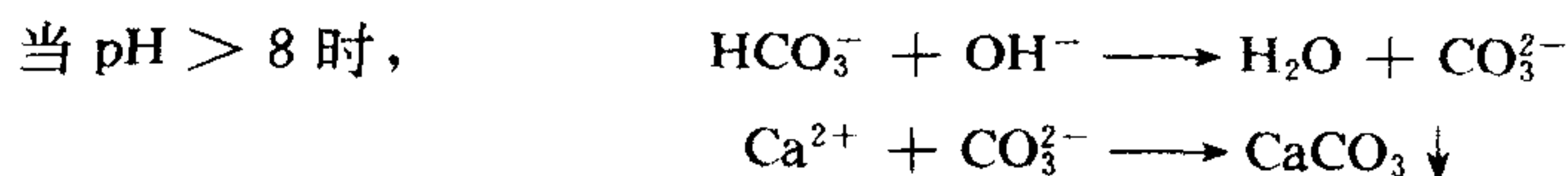


图 4-26 超极限电流对电流效率的影响

(2) 在浓缩室内假若膜面离子浓度 $C'' \gg C$, 溶液中所存在的易形成沉淀的离子就会在膜面处甚至膜内部因超过其溶度积而产生沉淀结垢现象,具体说来:

1) 若阳膜先极化,在脱盐室阳膜面上,水解离产生出的 H^+ 透过阳膜进入浓缩室,使脱盐室阳膜面呈碱性,若溶液中同时存在 Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- 等离子,则容易发生如下反应:



当 $\text{pH} > 10$ 时, $2\text{OH}^- + \text{Mg}^{2+} \longrightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 \downarrow$

可见在脱盐室阳膜面上有时也会产生沉淀,而且近期的研究结果表明,脱盐室阳膜面上析出的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 这类沉淀会促进或加剧水解离现象的发生。

2)若阴膜先极化,在脱盐室阴膜面上,水解离产生出的 OH^- 立即透过阴膜迁向浓缩室并在其内富集起来,形成浓度梯度。与之类似, HCO_3^- , SO_4^{2-} 等阴离子也在浓缩室阴膜面处富集起来。同时,溶液中的 Ca^{2+} , Mg^{2+} 等阳离子在向阴极方向迁移的过程中被阴膜阻挡,也在该阴膜面处富集起来,结果达到或超过 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, MgCO_3 , CaCO_3 , CaSO_4 等难溶性盐的溶度积而在阴膜面或其内部沉淀出来。

值得注意的是,在浓缩室阴膜面上的结垢或沉淀并非都要在超极限电流密度的状况下才会发生。海水浓缩、脱盐以及苦咸水和硬水脱盐的理论研究和实际运行结果表明,即使在低于水解离极限电流密度下运转,也有可能析出碳酸盐沉淀,尤其在处理重碳酸盐型水质时更加明显。

在脱盐室阳膜面和在浓缩室阴膜面及膜内部析出的沉淀,除了引起膜电阻增大,隔室内水流阻力升高,甚至被迫停机拆洗膜堆外,还因溶液 pH 的变化、结垢而破坏离子交换膜的物理结构,使其变脆劣化,缩短膜的使用寿命。尤其是对有增强材料的异相膜,由于其增强材料长期接触水解离后产生的强酸强碱环境,必然影响其机械强度。在某些现场经常发现异相膜脆化的现象,很可能与长期超极限电流运行有关。此外,结垢和污染还严重地影响离子交换膜的交换容量和选择透过性等化学性能。

上述两种情况无疑都会引起单位产水量的耗电量明显增加。

2. 浓差极化的防治

为了确保电渗析装置长期稳妥地运行,必须要设法防止或消除浓差极化的发生。实用的方法主要有:

(1)严格控制操作电流密度,使整个电渗析过程均控制在低于极限电流密度下运行。这是防止浓差极化的根本保证。通常是根据不同水质、水型,采用其极限电流密度的某一小于1的百分数作为操作电流密度的。在脱盐过程中随着脱盐率的逐渐升高,相应地极限电流密度逐渐降低。因此必须对电渗析装置的极限电流密度,逐级逐段地进行实测或推算,并逐级相应地调整操作电压或操作电流密度。

(2)采取有效易行的方法强化传质过程,提高装置的极限电流密度。根据电渗析隔室内存在的三种不同的传质过程,可采取不同的方式或措施。例如,通过采用搅拌效果好的隔板网和构型合理的隔板框,适当提高水温,导入气泡进行搅拌^[38],改善水质预处理方法都可以强化扩散传质和对流传质过程。采用离子传导隔网代替惰性隔网可强化电迁移传质过程。

(3)采用定期酸洗,解体清洗,加入防垢剂和倒换电极操作等措施来消除极化沉淀。电渗析装置运行一段时间之后,难免出现局部极化沉淀现象,故需要进行清洗。酸洗可消除 CaCO_3 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 等酸溶性沉淀,调极操作可消除包括 CaSO_4 在内的各种沉淀。近年来,国外报道^[39-42]采用调极、化学药剂法进行膜堆不解体清洗。据称,利用某些有机或无机酸溶液,对沉淀的溶解作用以及利用某些表面活性剂、发泡剂对膜面沉积物的浸渍作用,将膜面上的沉积物剥落下来,随洗涤液流出隔室。这种方法操作简便,节省劳动力,效果也好,值得我们借鉴和研究。

第四节 膜中毒和污染引起的异常极化现象

以上我们所讨论的极化现象,仅仅限于因脱盐室膜面上电解质离子浓度耗竭而引起的所谓浓差极化。对于大多数天然水电渗析脱盐过程,在溶液中阳离子的迁移数一般要小于阴离子的迁移数,按照浓差极化极限电流密度公式(4-38)预测,应当是阳膜先极化,阴膜接着极化。但是理论研究和现场运转实践结果表明,在某些情况下,首先是阴膜先发生极化。这是由于上述预测没有考虑因膜本身的缺陷或者因中毒或污染所造成的复杂的动力学位能垒所引起的异常极化现象,而实际上这种异常极化现象往往导致阴膜提前极化。

一、引起异常极化的原因

商品膜的动力学缺陷既可因制造过程的不完备而遗留下来的惰性部分(即没有导入活性基团的部分)所引起,又可因在膜表面上沾污了一层粘合剂而引起,但一般说来,这不是导致异常极化的普遍原因,造成膜异常极化的主要原因是中毒和污染。

通常认为膜的中毒是由其活性基团对亲合力很强的反离子的电性吸附所引起的。离子交换树脂就存在着这种中毒现象,某些离子尤其是高价金属离子,如铁、锰离子等,除了它们在膜中的迁移数相当低而外,对磺酸基团的亲合力还特别大,以至于被阳离子交换树脂吸附之后,几乎不能再被洗脱下来,从而降低了离子交换树脂的交换容量。此外,它们又容易在膜面上形成氢氧化物沉淀。这些都会引起膜电阻升高。有些地区在用电渗析法进行地下苦咸水淡化的运转过程时出现过类似的情况。因此,为了防止膜的中毒现象,一般都严格地规定了进入电渗析装置的原水中某些重金属离子例如铁、锰离子的含量限制。

污染基本上是一种表面现象。由于大多数天然水中既含有带负电荷的胶体,例如氧化铁溶胶,又含有如腐殖酸盐、木质素、藻朊酸盐、鞣酸盐、烷基苯磺酸酯、硅酸盐等分子量较大的阴离子,因此容易在阴膜表面上形成一个吸附污染层的位能垒,引起阴膜表面活化能发生变化。当溶液中的电解质离子在透过阴膜的迁移过程中,必须先通过这个惰性扩散位能垒才能进入膜相。假若这种位能垒很高,离子透过该位能垒的过程便有可能变成一种新的限速步骤。当实际上溶液-膜界面间离子浓度尚未降到 10^{-7}mol/L 之前,吸附污染层与膜界面处的离子浓度已经下降到零,必然在阴膜还未达到正常极化状态之前就出现了异常极化现象。为了区别于通常的浓差极化,一般称这种异常极化为因中毒或污染所引起的异常极化或吸附极化。假若吸附污染层是中性的,并且仅存在一个扩散位能垒,那么可以用处理传热面问题的类似方法来解决这类问题。此时,极限电流密度可表示为:

$$i_{\text{lim}} = \frac{zFCD}{\delta} \left(\frac{1}{1 + \delta_s D / \delta D_s} \right) \quad (4-56)$$

式中, δ_s 和 D_s 分别为中性污染层的厚度及盐在其中的扩散系数; $\delta_s D / \delta D_s$ 代表污染层的电阻和扩散层电阻之比,显然,此比值越大,表示阴膜污染得越严重。

但通常更常见的情况是,污染层是因反离子太大以至于不能透过膜,在膜表面或其微孔中富集起来形成的。例如某些多元有机酸当介质 pH 值升高时会解离,当 pH 值降低时又容易沉积析出,腐殖酸就是这种情况。在电渗析过程中局部发生水解离的情况往往很难完全避免,如果在脱盐室的阴膜面上发生水解离,在该阴膜面上 pH 值下降,腐殖酸便在该膜面或

其微孔中沉积形成污染层。污染层中又往往含有活性阳离子,结果在阴膜面上形成的污染层实质上是一层阳离子选择层,由此组成了类似于复合膜的结构。实验研究结果表明,这种污染膜的行为与氧化铁溶胶所形成的污染膜的行为不同,后者对 pH 变化不敏感。

天然水中所含的硅酸盐对阴膜的污染机理与之类似。硅酸盐含有自单分子的 Na_2SiO_3 , $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, …… 至聚硅酸钠等的一系列分子量递增的阴离子。在碱性介质中它们的分子量降低,在酸性介质中分子量增加,在发生水解离的条件下,它们同样会在阴膜面上甚至在膜的微孔中沉积出来,形成污染层。

十二烷基苯磺酸钠等表面活性物质之所以也会引起阴膜污染是由于它们进入阴膜中时,在膜微孔内形成胶束堵塞了膜的微孔通道,并逐渐在阴膜表面形成负电荷层,结果排斥阴离子透过。

总之,离子交换膜的污染和中毒的机理是比较复杂的,许多方面,现在还不清楚,仍在继续研究中。

由中毒和污染所引起的异常极化和浓差极化一样,是离子交换膜电渗析过程中经常遇到的一种干扰现象,它往往导致膜电阻升高,电流效率下降。由未污染的阴膜和受污染的同种阴膜所测出的伏-安曲线如图 4-27 所示。

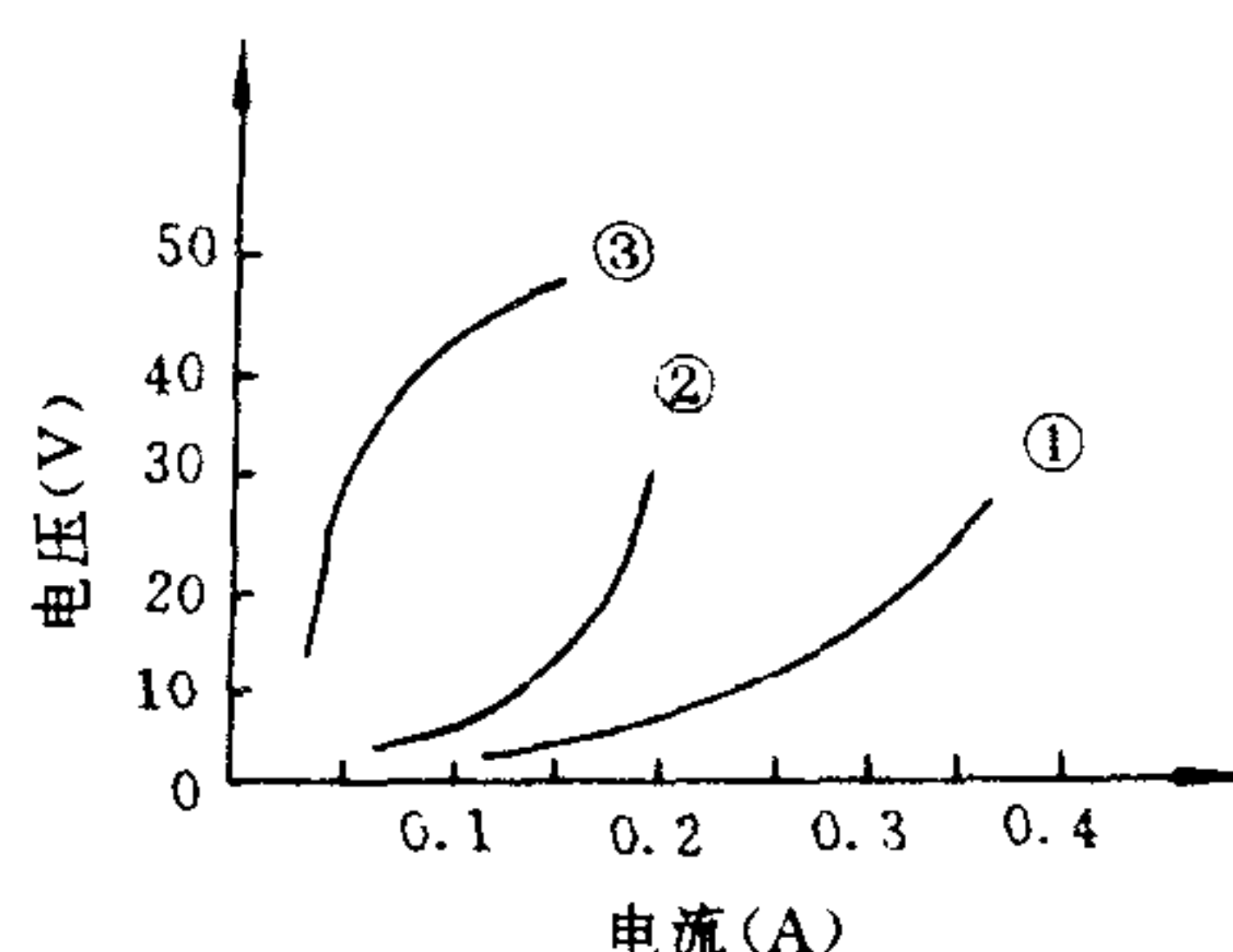


图 4-27 受污阴膜与未污染过阴膜的伏-安曲线

- ① 新阴膜; ② 腐殖酸污染的阴膜;
③ 十二烷基苯磺酸钠污染的阴膜

此外,在电渗析的某些其他应用领域,例如在乳清、葡萄糖净化,硫酸盐法和碱法纸浆废液处理中都会遇到阴膜污染的问题。为此,必须研究影响阴膜污染的因素,并探讨有效地防止或延缓阴膜受污的方法。

迄今的研究结果表明^[43],影响阴膜污染速率的主要因素是污染质浓度、电流密度、电解质溶液浓度和流速。污染质浓度增加,污染速率加快;电流密度升高、电解质浓度降低或者流速减小,污染速率也会加快,这和浓差极化的情况相类似。

在同样条件下,不同类型的阴膜受污染的程度也有差异。业已表明,凡是容易发生浓差极化的阴膜,也容易被污染。因此,浓差极化的极限电流密度不仅可用来确定在一定电渗析条件下装置的操作参数,而且还用来评价该装置中阴膜的抗污染性能,可以认为,凡是影响极限电流密度的膜的结构因素也必定影响其抗污染性能。但值得指出的是,膜表面的光滑程度也是鉴别其抗污染性能的另一项特性指标。在同样条件下,表明光滑的膜比粗糙的膜耐污染程度高。这就是我们经常强调的在筛选阴膜时除了注意其极化特性外还要注意表面光滑度的原因。

电渗析在运行过程中,因某种原因引起的局部极化和水解离现象,往往促使多元有机酸等在阴膜面上沉积,形成污染层。污染层和阴膜构成了双极膜结构,使电流呈封闭状态,阻挡电解质离子正常地进行迁移,结果在膜与污染层间引起了异常极化现象。该两层界面处水解离产生的 H^+ 和 OH^- 传递电荷, H^+ 通过污染层进入脱盐室,加速了这类污染质的沉积速率, OH^- 则通过阴膜进入浓缩室,促进了金属氢氧化物的沉淀,换言之,膜的污染类似于一种自我催化过程,由浓差极化诱发污染,污染反过来促进了浓差极化,并引起浓缩室阴膜面析出沉淀,反过来,若浓缩室阴膜面析出 $Mg(OH)_2$, $CaCO_3$ 等沉淀,将加剧膜的极化,从而促使阴膜加速污染。可见,由膜的污染引起的异常极化和由离子电迁移耗竭引起的浓差极化这两个过程是相互促进和相互影响的。图 4-28 所示的一个实验结果清楚地表明了这种关系^[43]。

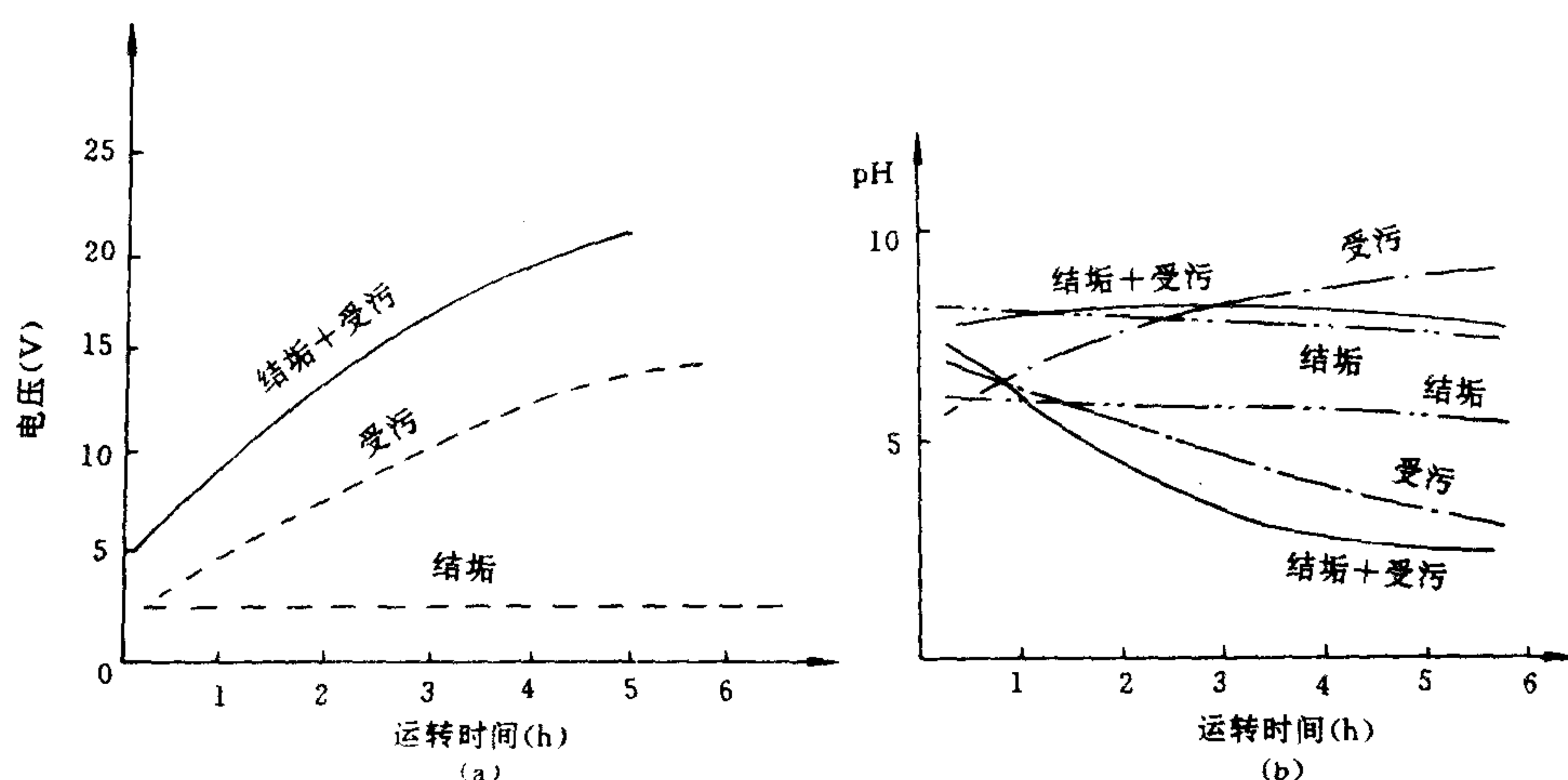


图 4-28 AMAF-63 阴膜结垢与污染的相互影响
a. 平均电压-时间曲线; b. pH-时间曲线

二、防治阴膜污染的措施

(1) 严格控制原水中胶体或有机物的含量

在天然水中,一般或多或少地都存在某些污染物质,不能直接进入电渗析器。要想控制电渗析器进水溶液中胶体或有机物的含量,必须采取有效的预处理措施,例如采用电凝聚、精密过滤、活性炭过滤等,被认为是比较有效的方法。

(2) 在装置设计上采取某些有效措施

适当加大隔室厚度,并向隔室内导入空气泡,借助空气泡的搅拌和清洗作用将污染物质冲出隔室,防止在膜面上沉积。据报道^[38],日本据此原理研制出的气泡清洗型电渗析器具有良好的防污染性能。

(3) 控制操作参数,防止发生浓差极化和溶液 pH 紊乱现象

(4) 在预软化的原水中不要除去 $NaHCO_3$

借助 $NaHCO_3$ 水溶液的弱碱缓冲性可以防止腐殖酸等在阴膜表面沉积析出,所以有的场合甚至还需要在脱盐液中添加少量 $NaHCO_3$ 。

(5) 选择并采用抗污染的离子交换阴膜

在过去很长一段时间内,曾有不少人建议在电渗析装置中不用阴膜,采用中性膜来代替阴膜。但是中性膜不具有选择透过性,因此电流效率低,实用价值不大,至今尚未见实用装置报道。同时也有不少关于建议采用大孔阴膜、表面改性阴膜或完全脂肪族阴膜的报道^[44]。大孔阴膜可使带负电荷的污染剂容易透过即使被留在微孔内也易洗脱。表面改性膜是在阴膜表面上导入一定量的带负电荷的磺酸基团来排斥污染剂对阴膜的吸附。完全脂肪族阴膜则具有良好的抗污染性能,并且已得到实际应用。

在选择阴膜时,可通过动态实验选择那些极限电流密度高且表面光滑者使用。

(6) 清洗膜堆

定期用 0.1N NaOH 溶液洗涤膜堆。若同时还需定期酸洗时,可先进行酸洗再用碱洗。在用碱洗时,若同时通以反方向电流,效果更好。若运转时为调换电极操作,在进行碱洗时,两个方向的电流都应分别采用。

第五节 水解离起因及其危害

在离子交换膜电渗析过程中,常常出现脱盐液或浓缩液 pH 值改变的现象。该现象通常被称为离子交换膜的 pH 紊乱现象。其发生的机制往常都归因于浓差极化,实验结果也的确表明它与浓差极化现象密切相关。如上所述,在一般天然水脱盐过程中,一旦发生浓差极化便往往伴随着脱盐室膜面上发生水解离现象。但是有时却又不完全是这种情况,即仅仅局限于浓差极化原因上的理解还是很不全面的。迄今的大量研究结果表明,引起电渗析离子交换膜 pH 值紊乱的原因是颇为复杂的,不仅涉及电解质溶液方面的因素,而且也涉及其他方面的诸多因素。例如,一个很显然的事实是,从一个水平放置的电渗析淡化器中测出的膜堆电压-时间变化曲线与 pH-时间变化曲线并非一致。如图 4-29 所示^[45],在恒电流密度下,反离子向上迁移透过膜($U \leftarrow L$)或向下迁移透过膜($U \rightarrow L$)时膜堆电压随时间变化是不同的。当

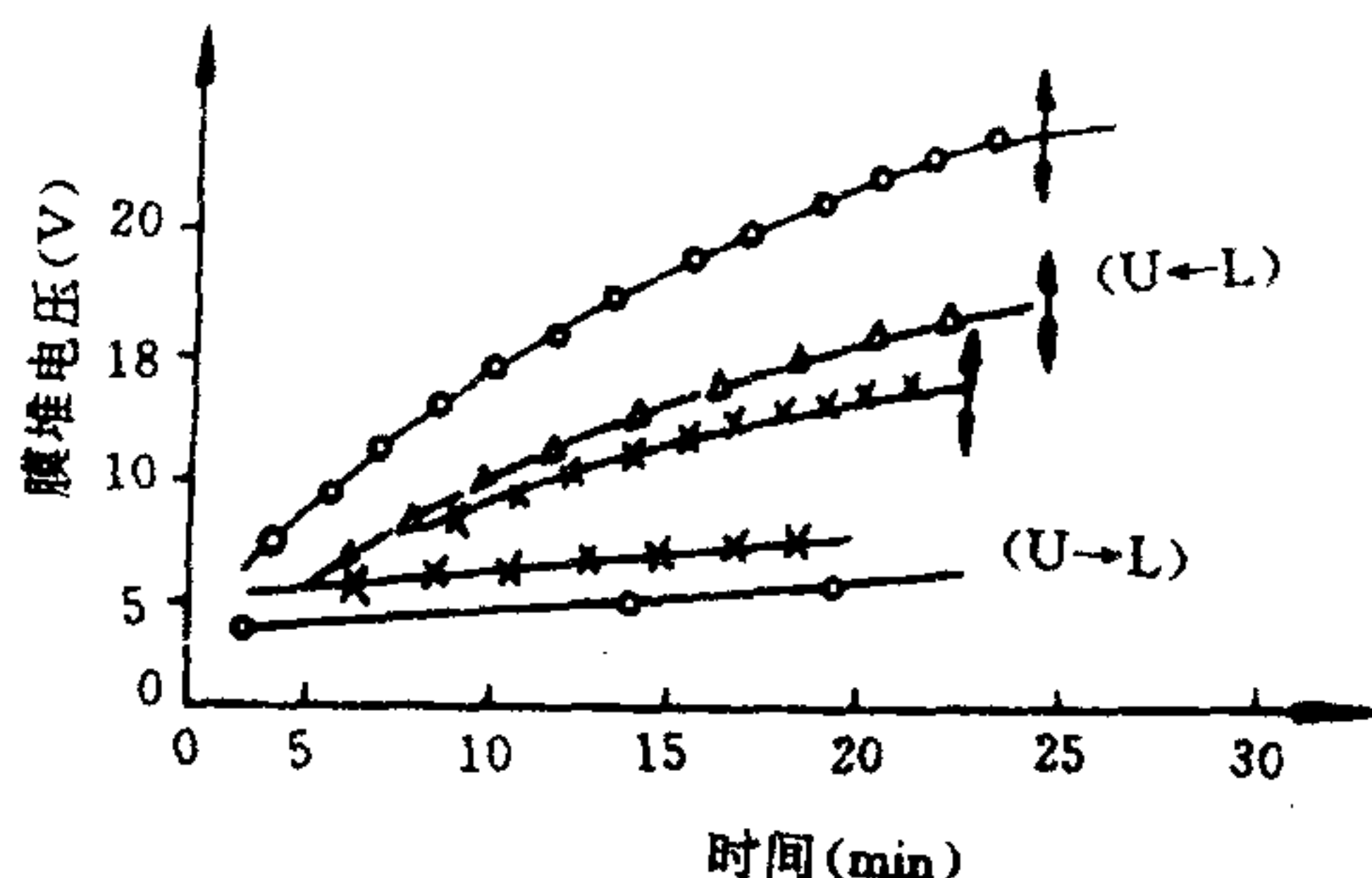


图 4-29 膜堆电压-时间曲线及 pH-时间曲线

—X—: AMP-A 膜($U \leftarrow L$)pH 变化 5.5—11.1,
($U \rightarrow L$)pH 无变化;
—Δ—: AMP-B 膜($U \leftarrow L$)pH 变化 5.4—6.5;
—O—: CMP-A 膜($U \leftarrow L$)pH 变化 5.8—4.65,
($U \rightarrow L$)pH 无变化

反离子向下透过膜迁移($U \rightarrow L$)时,膜堆电压和 pH 值随时间均无变化。这是由于膜-液界面上的电解质溶液浓度因受重力影响引起混合而变化不大的缘故。这个事实启示我们,电渗析器的放置形式对浓差极化也有影响。若设计的电渗析器是立式放置,不存在离子透过膜向上

或向下迁移的差异。国内有不少单位设计的电渗析器是水平放置的。按照上述启示,若把阳极放在下面应该会减轻阴膜的浓差极化现象。

当反离子向上透过膜($U \leftarrow L$)迁移时,膜堆电压随时间的变化是增加的,溶液的 pH 值也有变化。但是,膜堆电压升高的速度越快,pH 值变化却反而越小。这显然表明,浓差极化的发展并非意味着 H^+ 或 OH^- 迁移量的显著增大。也就是说,单纯的浓差极化有时不足以引起 pH 紊乱现象的加剧。但是,膜堆电压的升高却反映出膜面离子浓度的耗竭或浓差极化的发展。可见,虽然浓差极化和水解离现象两者之间关系甚为密切,但不能把两者完全等同起来。

一、影响离子交换膜水解离的因素

迄今的研究结果表明,影响水解离的因素主要是:

1. 与电解质溶液中离子交换膜的反离子种类有关

如图 4-30 所表明的那样^[46],脱盐液分别为 0.1N 浓度的 NaCl 和 $MgCl_2$ 溶液,阳膜的 pH 紊乱现象截然不同。在较低的电流密度下,阳膜在 $MgCl_2$ 水溶液中就会发生剧烈的水解离现象,而在 NaCl 溶液中却几乎看不出明显的 pH 改变现象。在保持脱盐液总浓度 0.1N 不变的情况下,随着 $Na^+ : Mg^{2+}$ 浓度比的降低,其 pH 改变现象相应加剧。

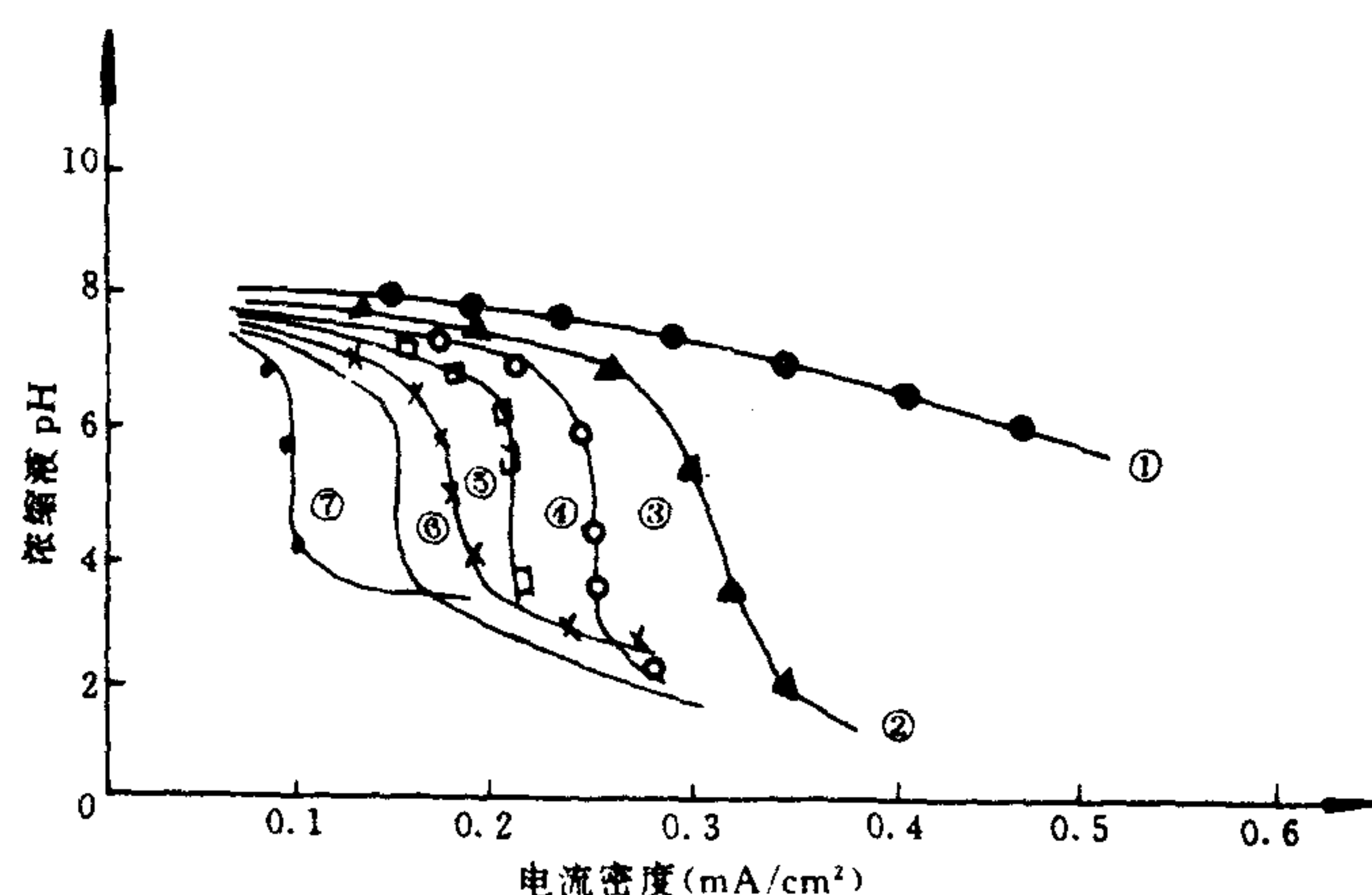


图 4-30 电流密度-pH 曲线

0.1N NaCl- $MgCl_2$ 混合水溶液; $Na^+ : Mg^{2+}$ 值如下:

① 1:0; ② 19:1; ③ 9:1; ④ 5:1;

⑤ 3:1; ⑥ 1:1; ⑦ 0:1

我们知道, Mg^{2+} 有水解的趋势,



这个反应表明, Mg^{2+} 可以成为水解离产生出的 OH^- 的接受体。因而在膜/液界面上水的持续解离将越来越甚地进行下去。这样便有大量的 H^+ 离子透过阳膜,使 pH 值发生明显变化。

实验证实^[47],在膜堆脱盐室中通入 $MgCl_2$ 溶液,在超极限电流的条件下运行一段时间之后,拆槽观察,脱盐室的阳膜面上析出 $Mg(OH)_2$ 沉淀。若不将此 $Mg(OH)_2$ 除去,而接着通入

同样浓度的 NaCl 溶液,在同样条件下继续运行,结果水解离现象会持续发生下去,比一直通入 NaCl 溶液の場合水解离明显提前并加剧了。反之,假若设法将膜面上析出的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀消除之后再接着通入同样浓度的 NaCl 溶液,仍在同样的条件下继续运行,结果表明水解离现象被抑制或迟缓了,即和本来一直在脱盐室内通入纯 NaCl 溶液的情况类似。如图 4-31 所表明的那样。这个现象清楚地表明,在 MgCl_2 溶液中阳膜的水解离现象是与在膜面上形成的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀直接有关。这启示我们,离子交换膜电渗析海水淡化时引起离子交换膜 pH 值紊乱的现象很可能与海水中存在的 Mg^{2+} 等离子有关。若设法预先从溶液中除去 Mg^{2+} 等水解离敏感性离子或设法及时消除阳膜上析出的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 等沉淀,就有可能延缓或者防止水解离的发生和发展。

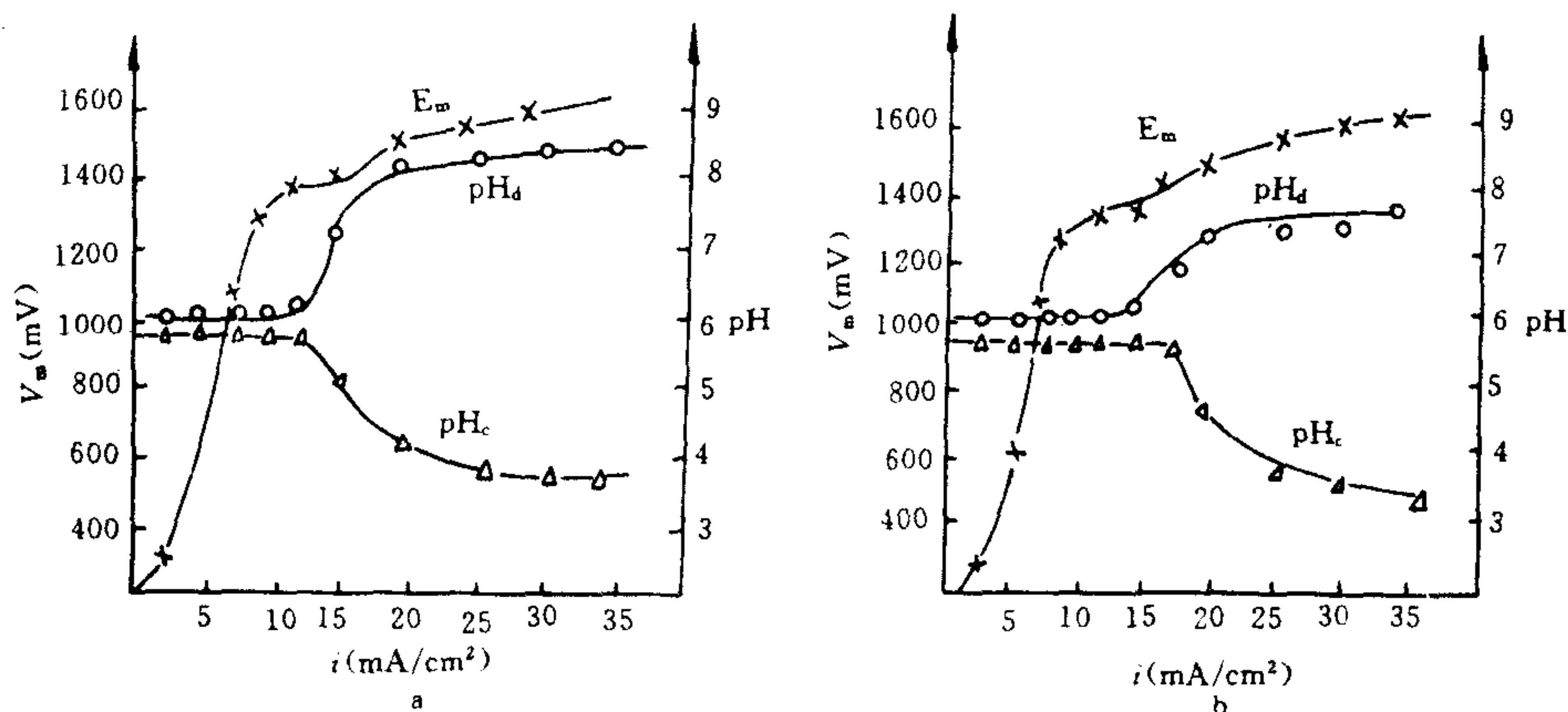


图 4-31 阳膜面上形成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀对其水解离的影响
a. 形成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀情况; b. 除去 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀情况

除了 Mg^{2+} 离子外,能促进提前或加剧阳膜发生水解离的离子还有 Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Ca^{2+} 和 NH_4^+ 等。从这些离子的水解特性来看,它们均能与 OH^- 离子形成难溶性氢氧化物或弱电解质。因此,可以说凡是能与 OH^- 形成难溶性氢氧化物或弱电解质的离子均有可能加剧阳膜水解离现象的发生。而从测定出的这些离子的膜面电位来看,其相应绝对值也小。

2. 与膜的微孔和反离子的相对大小有关

业已发现,在含 Mg^{2+} 离子的溶液中,不同种类的阳膜其水解离现象是彼此不同的。有的膜,例如 CSG 膜,由于其表面既存在着大小与水合镁离子等差不多大小的微孔,又在这些微孔周围存在着更多更小的微孔。当电流密度不断升高的时候,这种树脂层的微细结构的不均匀性就会局部地改变离子透过膜的迁移状态。在电流密度比较低的时候,电流由通过较大孔径的 Mg^{2+} 迁移来传递。随着电流密度的增加,电流不仅由通过这些较大微孔的 Mg^{2+} 来传递,而且还必须由通过较小微孔的 Mg^{2+} 来传递。但此时 Mg^{2+} 离子透过膜迁移受到阻碍,结果引起水分子在膜面上解离,由产生出的 H^+ 来代替 Mg^{2+} 传递电荷。类似这样一种膜的树脂层的微孔结构的不均匀性被认为是该类膜在 MgCl_2 等溶液中引起 pH 紊乱加剧的一个原因,如图 4-32 和图 4-33 所示的就是两个例子^[45]。

另一方面,在一定条件下,如果离子交换膜树脂层的交联度较低,膜的微孔较大,而要透

过的反离子的半径又较小时,就不易引起水分子的解离。相反,如果离子交换膜的交联度较高,膜的微孔较小,而反离子又相对地较大时,则可能较易引起水解离。

3. 与操作条件有关

在同样的电解质水溶液中,如果操作条件不同,同种离子交换膜发生水解离现象的程度也不相同。例如,同在 MgCl_2 溶液中的阳膜,如果缓缓地升高操作电流密度,当超过某一临界值后,所观察到的水解离现象就比电流密度骤然地升高到超过同一临界值所观察到的水解离现象缓和并滞后,因为高的电流密度骤然地透过膜必然会加剧脱盐室膜面上离子的耗竭过程。这个现象提示我们,在操作电渗析装置时,切忌骤然升高电流密度,而应该逐步缓和地升高操作电流密度。

从机理上分析,不同离子交换膜在不同电解质溶液中的水解离特性取决于其膜面电位。

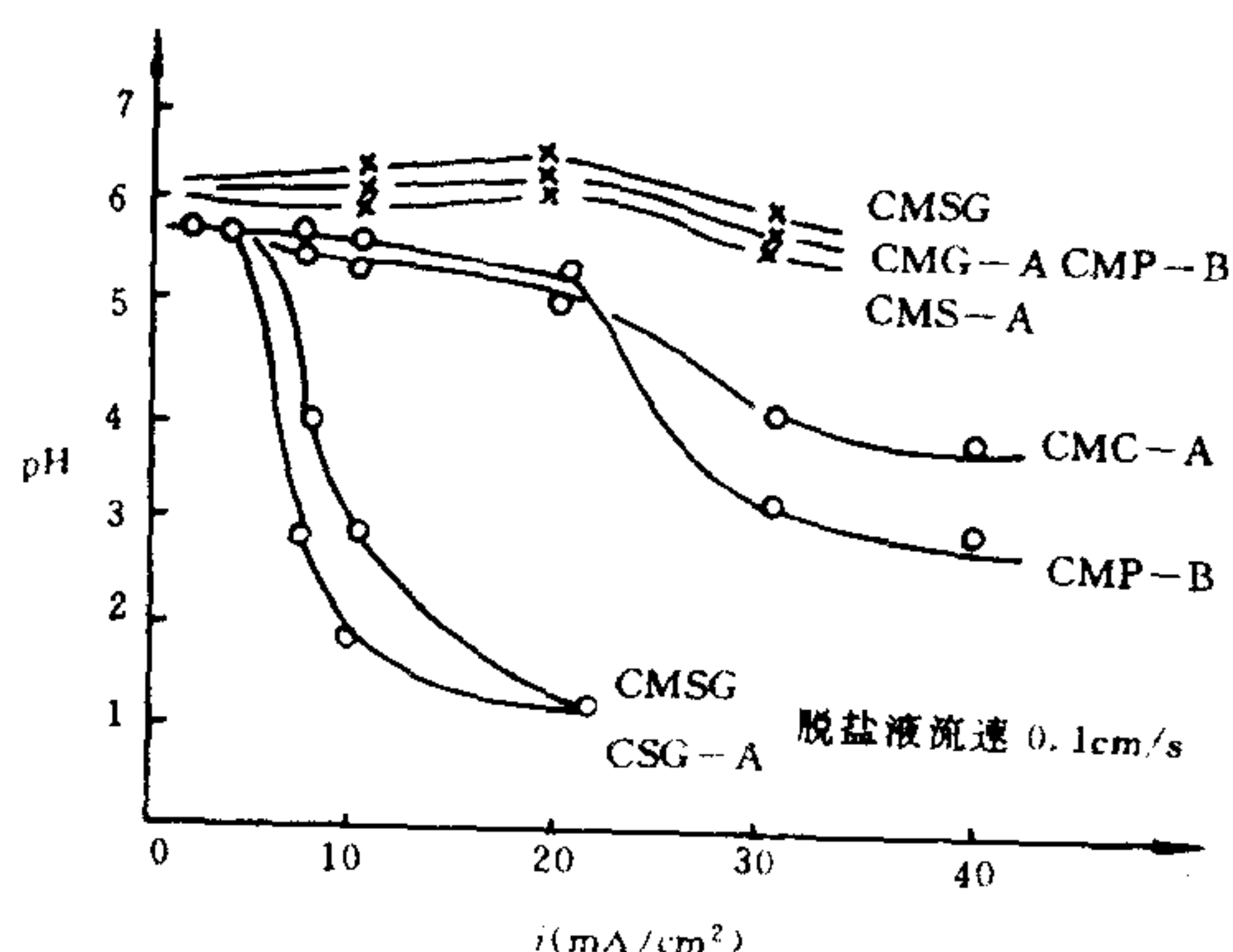


图 4-32 在 NaCl 和 MgCl_2 溶液中阳膜 pH 变化
— × — 0.2 mol/L NaCl 溶液;
— o — 0.1 mol/L MgCl_2 溶液
(脱盐液流速 0.1 cm/s)

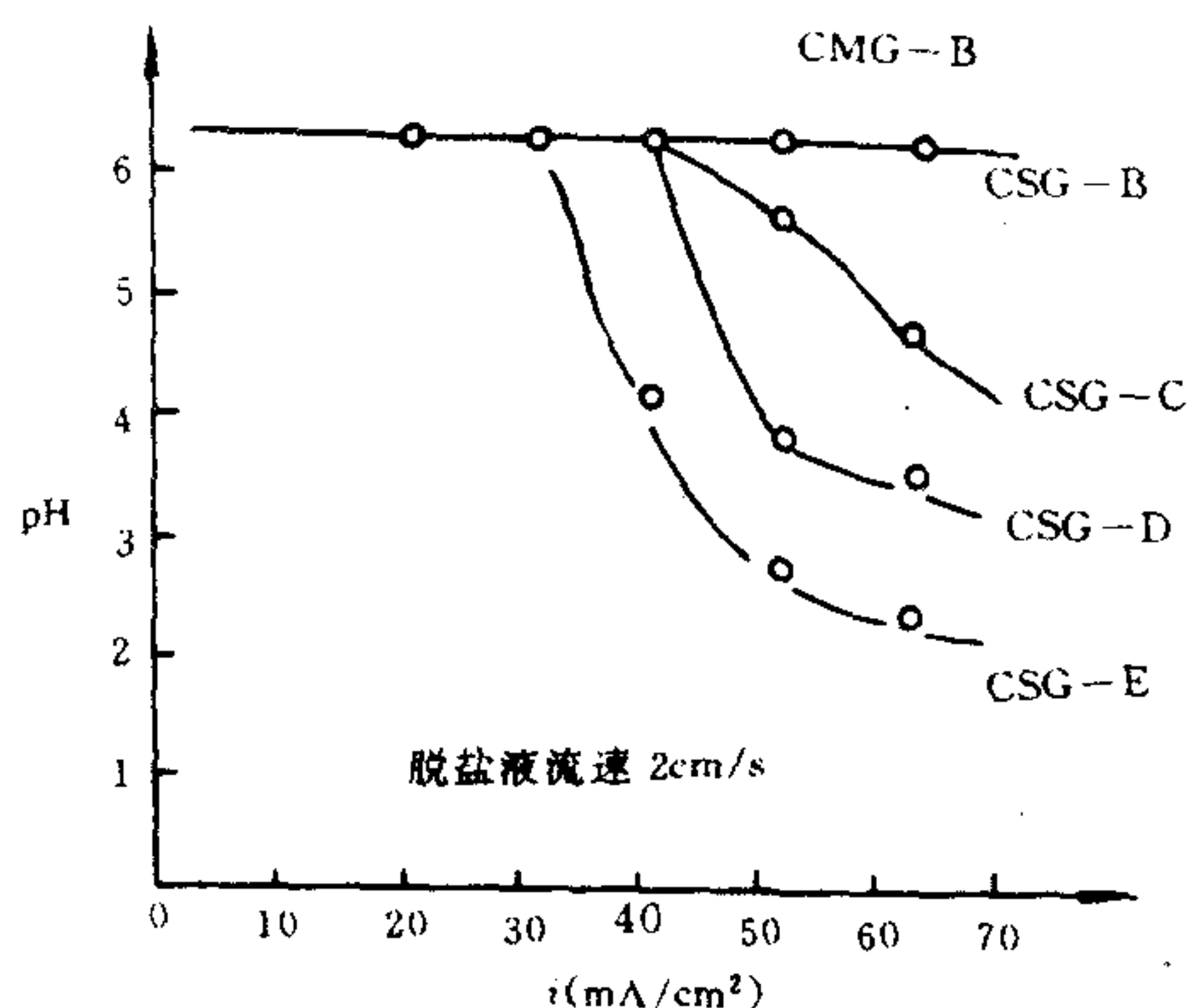
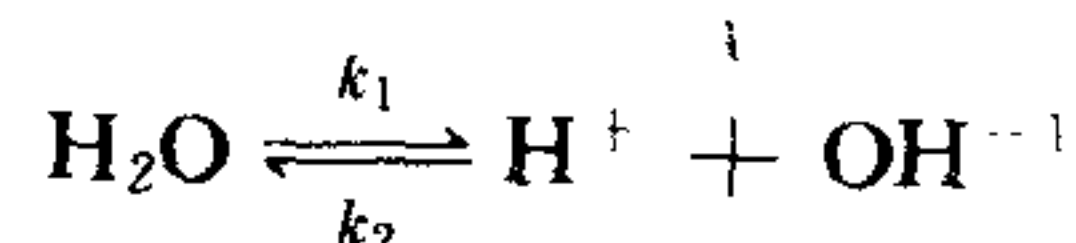


图 4-33 各种 CSG 膜及 CMG 膜在海水中的 pH 变化
(脱盐液流速 2 cm/s)

电渗析中阳、阴离子交换膜的水解离现象也和浓差极化现象那样,不是同时发生的,发生的程度也不平衡。例如,诸多的实验研究结果都表明,在同样的条件下,在纯 NaCl 溶液中阳膜首先发生浓差极化,但水解离却迟于浓差极化发生,并且其程度也较温和。相反,阴膜虽比阳膜后极化,但水解离现象却几乎和浓差极化同时发生,并且程度也比阳膜剧烈。因而脱盐液 pH 开始变化时,首先呈上升趋势,这表明阳膜开始极化,并且发生了缓和的水解离。接着, pH 值剧烈下降,这表明阴膜开始极化并且几乎同时发生了强烈的水解离现象,如图 4-34 所示那样。正由于阳、阴膜并非同时发生水解离并且其程度也不相同,故在脱盐室膜面水解离层内产生的 H^+ 和 OH^- 并非等当量地透入浓缩室,亦即不可能完全彼此中和。这就是浓缩液或脱盐液 pH 值在水解离发生时要发生变化的原因。

在不同电解质溶液体系中阳、阴膜的不同水解离特性的机理可为如下:

设把离子交换膜置于含电解质 A^+B^- 的溶液中,随着操作电流密度 i 的不断升高,脱盐室膜/液界面扩散层内的离子浓度逐渐降低,当 i 达到 i_{lim} 时,离子浓度接近于零。当 $i > i_{\text{lim}}$ 时,在膜面上就形成水解离层。电流的一部分则由水解离反应产生的 H^+ 和 OH^- 来传递:



实验测定结果^[48], $k_1 = 2 \times 10^{-5}/s$; $k_2 = 1.5 \times 10^{14} \text{cm}^3/(\text{mol} \cdot s)$ 。由于 k_1 较小, 所以置于电解质溶液中的离子交换膜, 即是在操作电流密度超过极限电流值的通常条件下水解离反应也是缓和的。这意味着, 大部分电流仍不得不由电解质反离子进行传递。为此, 就必然要有一种驱动力来促进电解质反离子的传递。这种驱动力的来源如下所述。

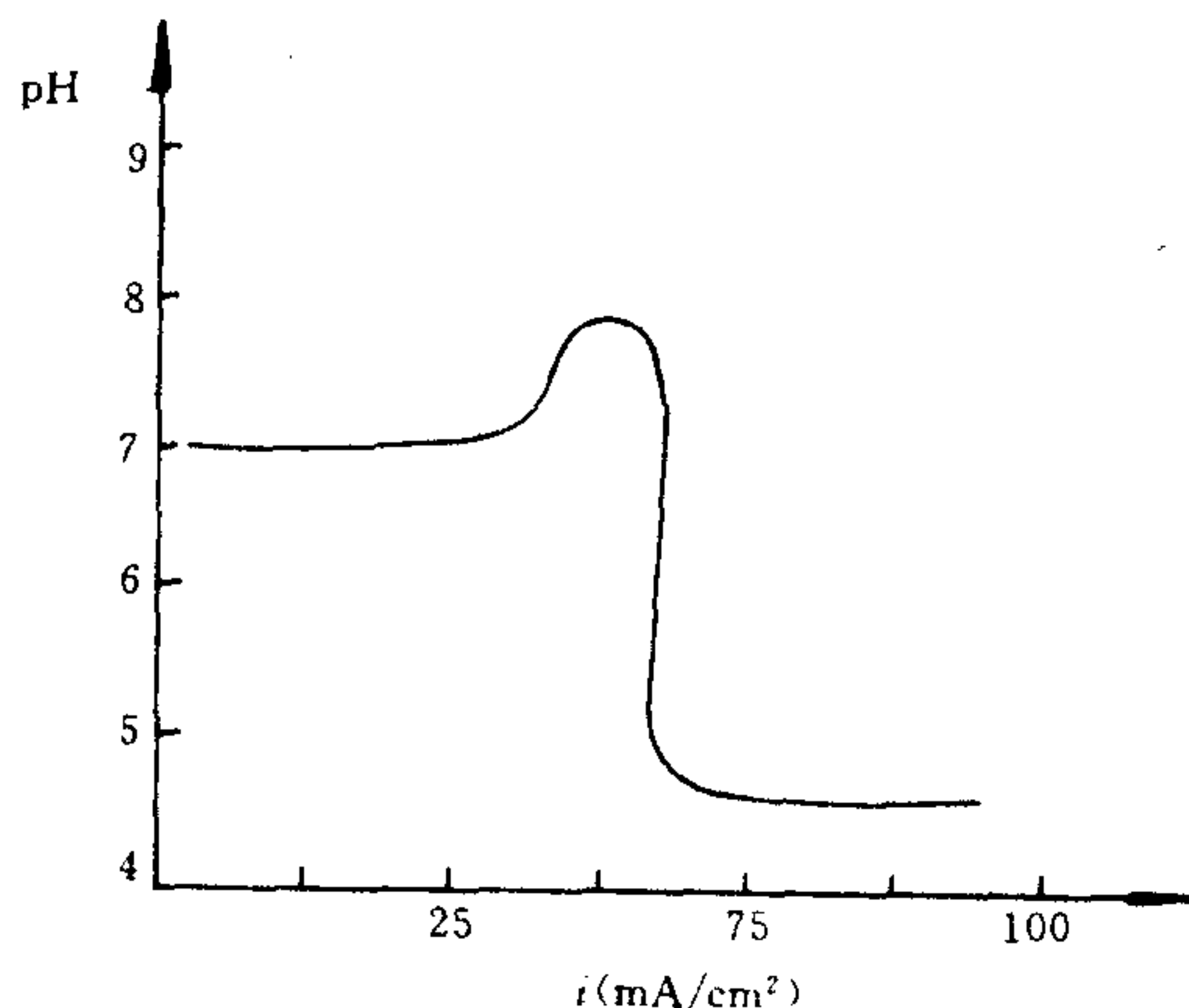


图 4-34 脱盐液 pH 值与电流密度间的关系

假设膜是理想透过的, 即反离子在相应膜中的迁移数为 1, 那么离子在膜-液界面间的传递速率 j 与电流密度 i 之间的关系:

对阳膜: $i/F = J_A + J_H$

对阴膜: $i/F = J_B + J_{OH}$

用能斯特-普朗克方程表示 A^+ 离子透过阳膜的传质速率为:

$$j_A = -D_A \frac{dC_A}{dx} - \frac{FD_A C_A}{RT} \frac{d\varphi}{dx} + C_A v \quad (4-57)$$

式中, C_A ——阳膜面上 A^+ 离子的浓度;

D_A —— A^+ 离子的扩散系数;

F ——法拉第常数;

R ——气体常数;

T ——绝对温度;

v ——溶液对流速度;

x ——垂直于膜面的距离(取电流方向为正方向)。

在膜-液界面处, 自然对流对电解质离子的迁移影响很小, 因而上式右边第三项可以忽略。同时, 当 $i > i_{lim}$ 后, $C_A \rightarrow 0$, 故上式简化为:

$$J_A = -D_A \frac{dC_A}{dx} \quad (4-58)$$

设扩散层的厚度为 δ , 则

$$\frac{dC_A}{dx} = \frac{C_A^0}{\delta} \quad (4-59)$$

式中, C_A^0 为主体溶液中 A^+ 离子的浓度。这样上式又可以改写为:

$$J_A = \frac{i}{F} \eta_A = -D_A \frac{C_A^0}{\delta} \eta_A \quad (4-60)$$

式中, η_A 为 A^+ 离子的电流效率。

因水解离产生的 H^+ 离子通过阳膜的传递速率为:

$$J_H = \frac{i}{F} \eta_H = - \frac{FD_H C_H}{RT} \frac{d\varphi}{dx}$$

于是总传质速率可表示为

$$\frac{i}{F} = J = J_A + J_H = - D_A \frac{C_A^0}{\delta} - \frac{FD_H C_H}{RT} \frac{d\varphi}{dx} \quad (4-61)$$

同样可得出阴离子透过阴膜的传质速率:

$$\frac{i}{F} = J = J_A + J_{OH} = - D_B \frac{C_B^0}{\delta} - \frac{FD_{OH} C_{OH}}{RT} \frac{d\varphi}{dx} \quad (4-62)$$

由式(4-61)和(4-62)表明, 上述那种驱动力只能反映在该式中的 $\frac{d\varphi}{dx}$ 项。

事实上, 膜的交换基团通常是由其反离子保持电性平衡的。但随着操作电流密度的升高, 当脱盐室侧膜面电解质离子浓度变为零状态后, 与膜面交换基团结合的反离子便从膜相进入相邻的溶液相, 例如, 阳膜的情况如图 4-35 所示。结果, 使膜表面带负电荷而与膜相接触的溶液带正电荷, 形成所谓膜面电位 φ_m 。

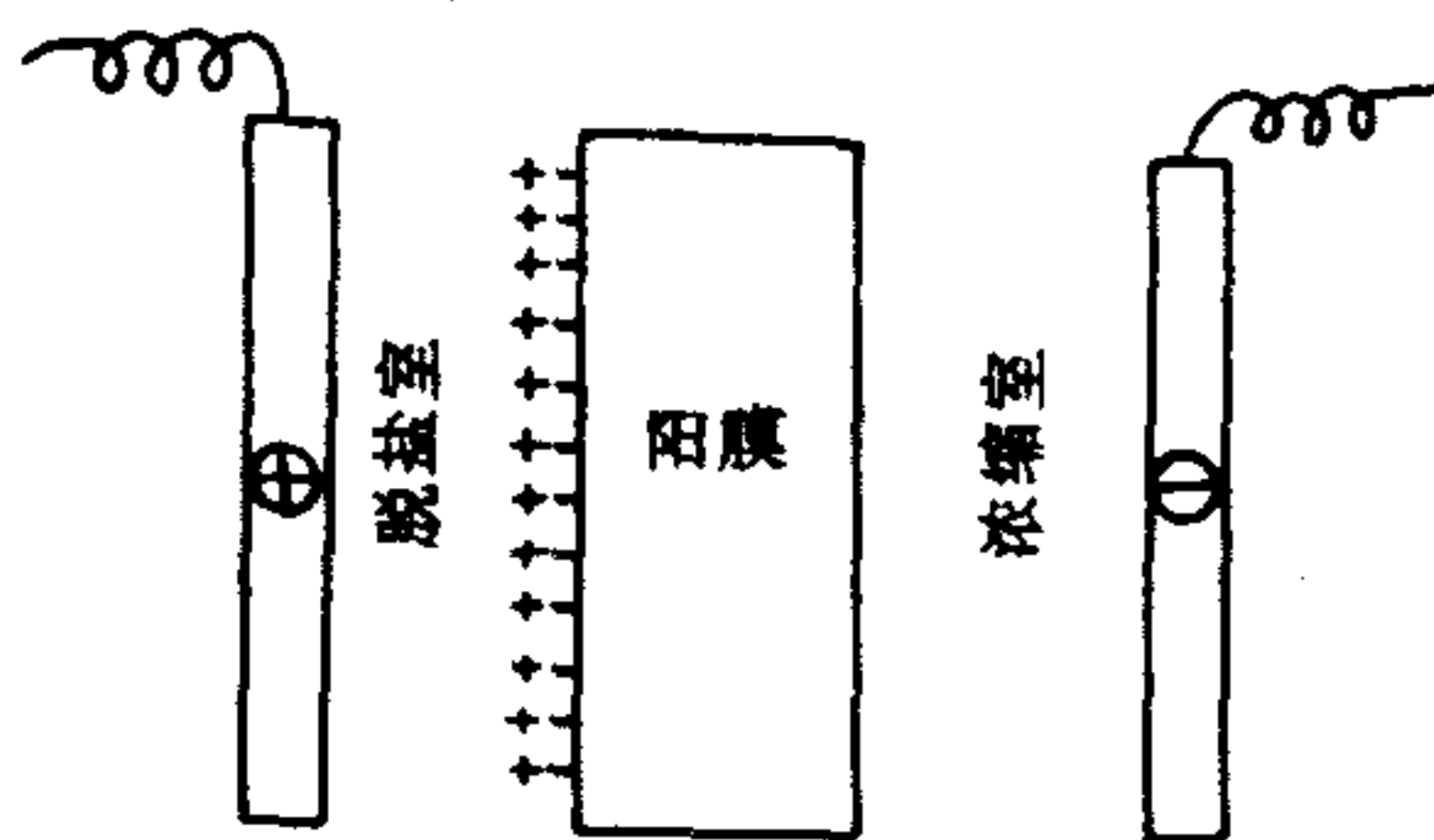


图 4-35 阳膜膜面电位形成示意图

正是在这种膜面电位的驱动下, 加速了脱盐室侧膜-液界面处反离子和同名离子的迁移, 从而延缓了水解离的发生。

阴膜也会发生类似的现象, 但这时阴膜面带正电荷, 与之相邻的溶液带负电荷。

当电解质由电荷数分别为 z 和 $-z$ 的阳、阴离子组成时, 根据扩散双电层理论, 其膜面电位 φ_m 可表示为:

$$\varphi_m = \sigma \sqrt{\frac{kT}{2nz^2e\epsilon}} \quad (4-63)$$

式中, σ ——膜表面电荷密度;

e ——电子电荷数;

k ——波尔兹曼常数;

n ——主体溶液中离子浓度;

T ——绝对温度;

ϵ ——水溶液的介电常数。

测定结果表明, 阳膜面的膜面电位是负的, 阴膜面的膜面电位是正的。并且在纯水中的膜面电位比在 $1N/cm^3$ 电解质溶液中的膜面电位之绝对值大。这表明, 随着脱盐侧膜面离子浓度的下降, 即随着 n 值下降, 促进膜面的反离子进入与之相邻的溶液中, 显然, 由式(4-63)知, φ_m 升高了。同时表明, 阳膜膜面电位之绝对值比阴膜膜面电位之绝对值大, 就不同反离子而言, 膜面电位的绝对值变化规律是:

对阳膜

$$\varphi_m^{1价} > \varphi_m^{2价}$$

对阴膜

$$\varphi_m^{1价} < \varphi_m^{2价}$$

进一步由实验求出的因水解离产生 H^+ 和 OH^- 离子的电流效率 η 与膜面电位 φ_m 成相关性较好的对数关系:

$$\lg \eta = -k\varphi_m + b \quad (4-64)$$

这种关系对于不同类型的膜和对立离子均存在。这些关系表明,膜面电位愈高,水解离现象愈难发生,并且程度也愈缓和。所以,就阳离子交换膜来说,其反离子是1价的就比2价的难以发生水解离,例如在 $NaCl$ 溶液中就比在同样浓度的 $CaCl_2$ 和 $MgCl_2$ 溶液中难以发生水解离;对阴膜来说,情况恰相反,其反离子是2价的较1价的难以发生水解离,例如在 Na_2SO_4 溶液中的阴膜就比在同样浓度的 $NaCl$ 溶液中难以发生水解离。阳、阴两种膜相比较而言,阳膜发生水解离较难。然而,膜面电位的大小毕竟是很有限的。因而当操作电流密度超过其临界值之后,在膜-液界面离子耗竭层处逐渐形成水解离层,并最终引起水解离而且将持续加剧起来。

二、水解离现象的后果

在通常用电渗析法进行天然水脱盐的场合,离子交换膜的水解离现象常常引起严重的后果。因为,该现象不仅损耗淡水产量,使电流效率明显下降,造成单位产水量电耗大幅度上升,而且,在处理含硬度离子的水溶液时,会招致碱金属、碱土金属的氢氧化物和碳酸盐在膜面上沉积。在处理含有腐殖酸盐之类的有机大分子的溶液时,则又因溶液 pH 值的降低而使这些含有机大阴离子的物质在阴膜面上析出,造成阴膜的受污现象。而在进行某些无机与有机离子分离、提纯操作的过程中则可能因 pH 紊乱现象破坏使之得以分离的等电点,而使操作无法进行下去。例如,在用离子交换膜电渗析法分离谷氨酸、甘氨酸、赖氨酸等溶液中的某些无机离子杂质时,若分别控制在它们的等电点附近操作,它们对膜的透过量最小,因而损耗最少。相反,一旦破坏了它们的等电点,不仅其中所含的无机离子杂质不易去除而且使这些氨基酸等物质大量流失。所以,要保持这类膜分离过程的良好效率,防止膜的水解离现象是至关重要的。

当然,离子交换膜的水解离现象并非总是有害的。相反,我们有时却要利用这个现象。众所周知,目前已有不少关于利用复合膜水解离反应制取酸或碱的报道。如由芒硝制取 $NaOH$ 和 H_2SO_4 ,由 $NaCl$ 制取 $NaOH$ 和 HCl ,由 $C_2H_3O_2Na$ 制取 $NaOH$ 和 $C_2H_4O_2$ 等。现在这些过程大都尚未达到工业化程度,其中一个重要原因就是电流效率不高。所以设法提高复合膜的水解离效率并增强防污染的能力是实现这些过程工业化的技术关键。再如,假若能研制出这样的离子交换膜,使阳膜比阴膜早发生水解,并且程度也比阴膜剧烈,那么便可以此来取代目前的定期酸洗操作,这无疑对于确保装置的安全运行和降低生产成本带来极大好处。因而研究电渗析离子交换膜水解离现象发生的机制并进而控制其发生的强弱程度仍然是电渗析应用基础研究中的一个具有实际意义的课题,也是目前研究比较活跃的领域之一。

第六节 极限电流密度的测定

迄今报道的测定极限电流密度的方法很多。常见的有:

1. 电流-电流效率曲线法

Kressman 和 Tye 研究了电渗析法脱盐过程中离子迁移数和电流密度间的关系。也为研究测试极限电流密度的方法提供了借鉴。他们设计的试验装置是专供理论研究使用的。电渗析器内部的液体处于静止状态或者加以人工搅拌。我们曾参考这一原理进行了测试电渗析海水淡化中离子交换膜极限电流密度的研究。根据海水淡化的特点,为简便计,我们将迁移数用具有相同意义的电流效率代替,试验是在 62-0.5 型电渗析淡化器上进行的。其操作条件是:①浓缩室进料溶液是原海水,浓度为 32 000mg/L;

②脱盐室进料溶液是稀释海水,浓度为 3000mg/L;

③固定流量,改变电流密度,计算每个电流值下的电流效率如图 4-36 所示。曲线的高峰点就是极限电流点。在低电流密度时,由于浓差扩散的离子流大于电迁移的离子流,因而电流效率出现负值。

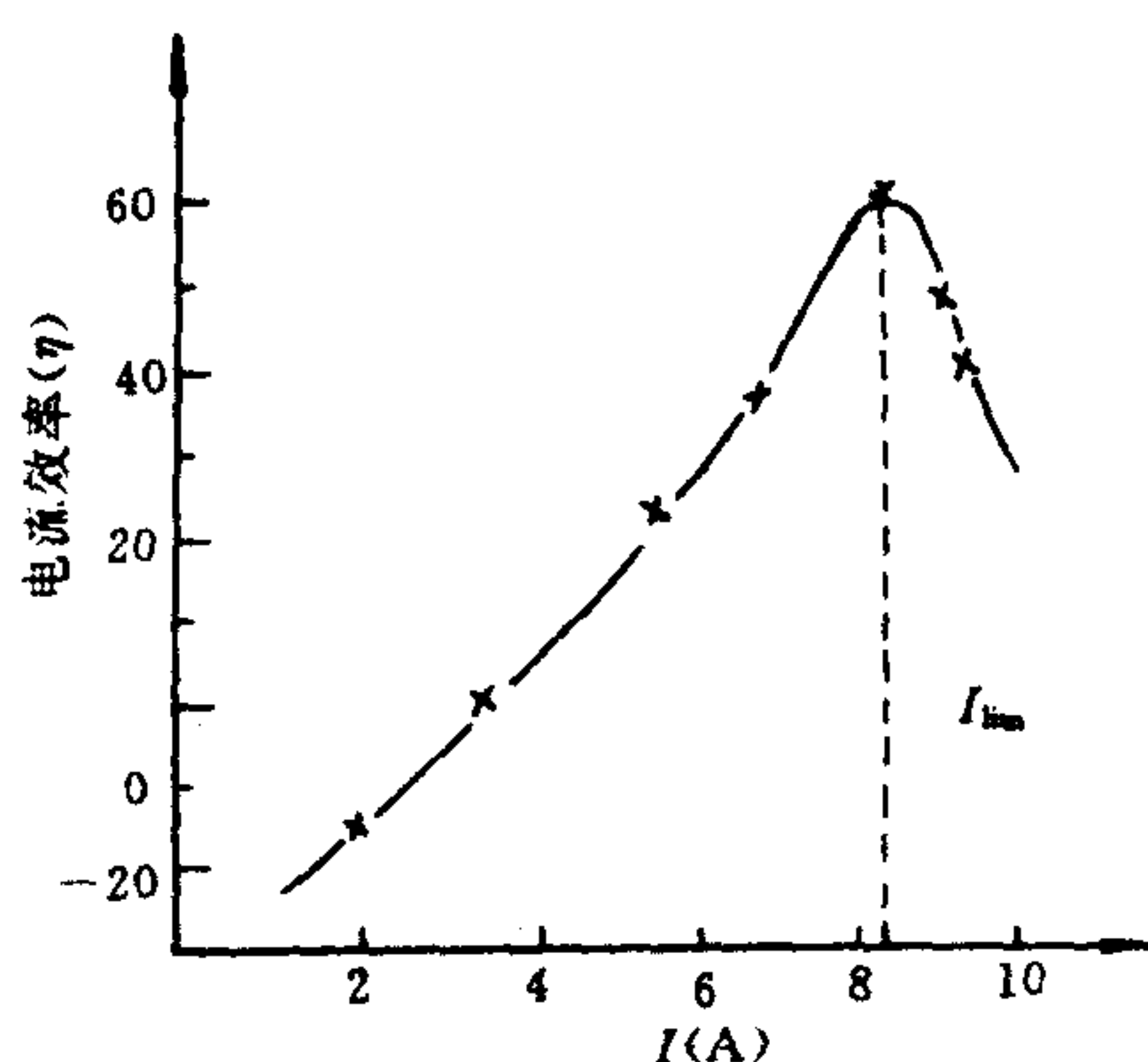


图 4-36 电流密度-电流效率关系

该法需要测定每个电流值所对应的脱盐液的脱盐量,严格控制原水浓度和流量,因而操作烦琐,重复性也较差,以后在实际应用中没有采用。

2. 流量-电压曲线法

这最早是由 Wilson^[30] 等人提出来的。具体测定时必须固定浓缩液、脱盐液进口浓度和外加电流密度,改变浓缩、脱盐室内的液体流速。并随时记录各脱盐液流速所对应的膜堆两端电压降。当脱盐室流速降至某一临界值时,在流速-电压相关线上便出现拐点。对应此拐点的流速即是所谓临界流速,而对应的电流密度便被确定为极限电流密度。我们曾对此法进行过实验验证,效果并不理想。在试验过程中,调节浓缩、脱盐室流速是相当麻烦的,因此,将该法应用于实际中也是困难的。

3. 电流-pH 值曲线法

此法主要适用于在特别设计的装置上研究不同离子交换膜、不同电解质溶液体系的浓差极化或水解离特性。早些时候美国 Ionic 公司也曾用此法进行过装置设计参数的研究。但在实际上要将该法用于测定实际多层电渗析器的极限电流密度困难是很大的。因为在多层电渗析器中,阴、阳膜终究会相继发生浓差极化或水解离,OH⁻ 或 H⁺ 都要通过相应的膜迁向浓缩室,不可避免地要相互中和。而在目前测定界面层中的 OH⁻ 或 H⁺ 离子浓度较困难,

这样势必会影响测定结果的准确性。为了防止出现这种现象,我们曾在特别设计的七室试验装置上只让其中一个脱盐室极化,而保持其余脱盐室不发生极化。如图 4-37 所示。具体说

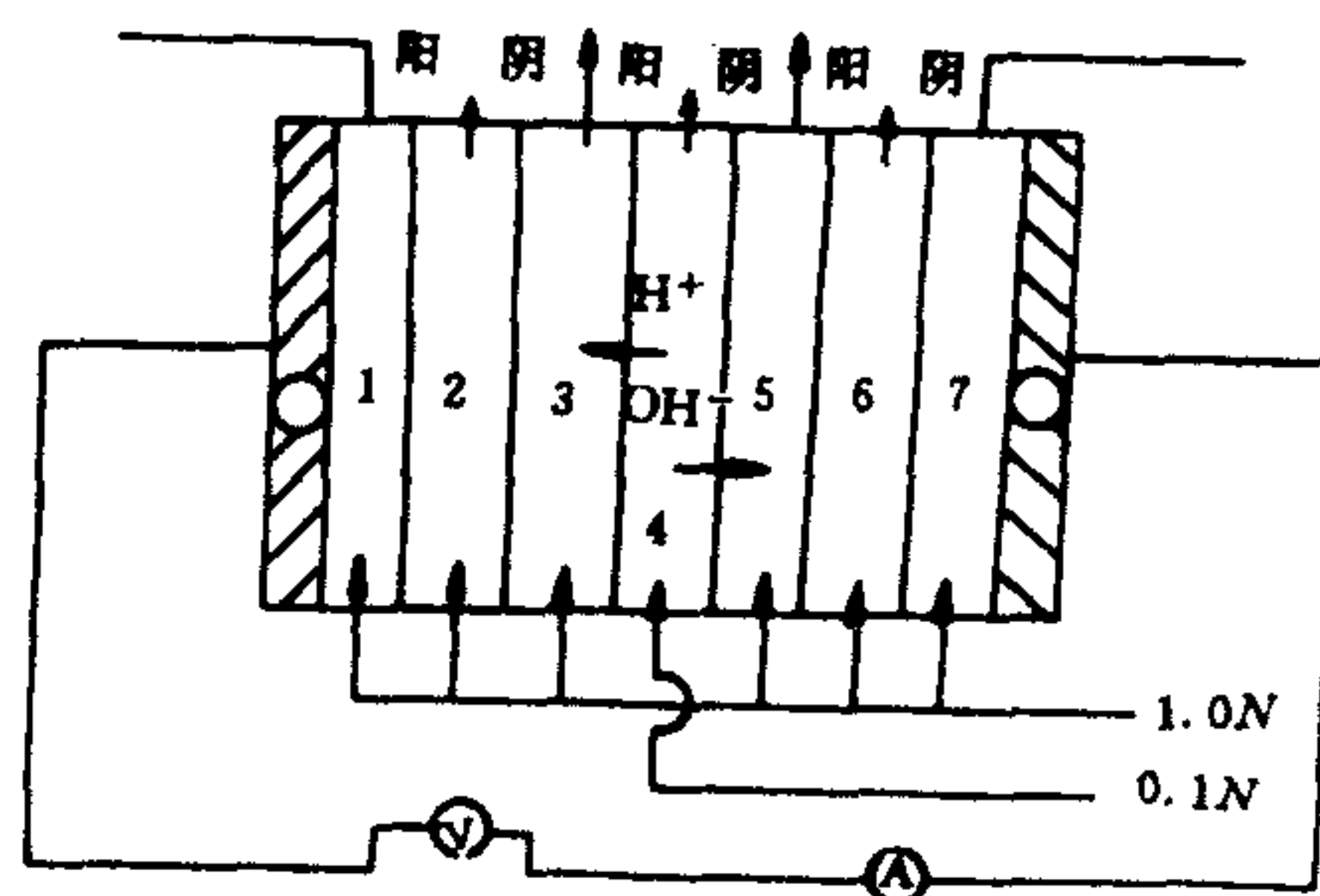


图 4-37 电流-pH 值曲线法测定极限电流密度的七室电渗析器

来,在电极室 1,7 和 2,3,5,6 室内均泵入 1.0N 的 NaCl 溶液,在 4 室泵入 0.1N 的 NaCl 溶液。在 1—7 室中保持相同的固定流速。这样,显然只有 4 室先发生浓差极化或水解离。生成的 H^+ 和 OH^- 则分别通过阳、阴膜迁入 3,5 室。通过测定 3,5 室流出液的 pH 值并作出电流 pH 值图线,便可确定出极限电流密度。我们将电流-pH 图和电压-电流图进行过对比,结果如图 4-38 所示。在将膜严格转型后置于纯 NaCl 溶液体系中,当从电压-电流曲线上已

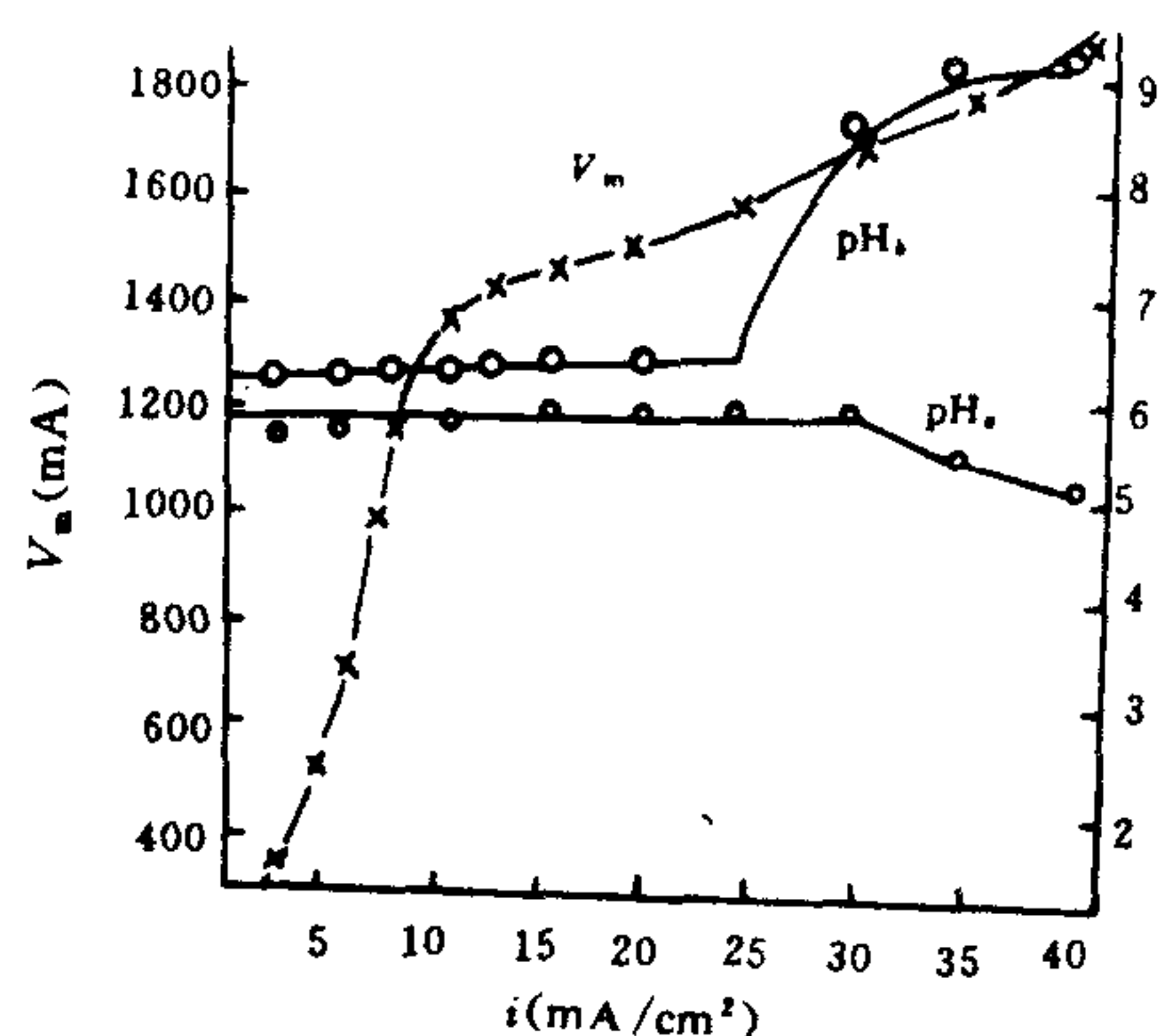


图 4-38 单阳膜电流-pH 与电压-电流密度关系

可确定出极限电流密度时,所对应的浓缩液或脱盐液的 pH 值并没有发生变化。虽然在海水或某些电解质溶液体系中,当从电压-电流曲线上可以确定出极限电流密度时,所对应的浓缩液或脱盐液的 pH 值也几乎同时反映出变化。但是一般说来,由于浓差极化和水解离现象是两种不完全相同的现象,因此,如上所述,用电压-电流法与用电流-pH 法所确定的极限电流密度是不等同的。在通常情况下,由于引起离子交换膜-溶液界面间 pH 紊乱的因素是多方面的,加之受目前测定技术水平的限制,测定出的多半是主体液液内的 pH 值,而不是真正的扩散层内的溶液 pH 值,显然较之实际变化过程其滞后现象是必然存在的。故总的说来,电流-pH 值法不如电压-电流法灵敏。

4. $E_{m/p.c}-(i/\chi)_m$ 曲线法

世古真臣^[42]在研究各种不同电解质溶液的电渗析过程时,以膜对电压($E_{m/p.c}$)对平均电

流密度与脱盐液对数平均电导率的比值 $(i/\chi)_m$ 作图, 结果发现, 尽管体系的电解质组成颇为不同, 有的体系甚至脱盐液浓度或流速也不同, 当电流密度 i 与脱盐液出口浓度 C_0 的比值 i/C_0 在 200—1000 范围内, 所研究的诸多电解质溶液体系的 $E_{m/p.c.}$ 对 $(i/\chi)_m$ 描出的点均落在同一圆滑的曲线上, 并进一步指出, 这时体系没发生强烈的极化。应当说, 这是一个相当概括的结论。但他未曾指出当体系发生了强烈的极化时该图线的特征。1975 年我们和厦门大学合作研究证实^[36], $E_{m/p.c.}-(i/\chi)_m$ 图线是由两部分组成的。开始部分为一圆滑曲线, 尾部为一直线段。前者对应于体系处于尚未极化(圆滑曲线的前半部分)或只是微弱极化(圆滑曲线靠近转折点的后半部分)的状态, 后者对应于强烈极化的状态。这两部分的转折点就是强烈极化的起点, 所对应的电流密度就是水解离发生的极限电流密度, 如图 4-39 所示。该法不仅

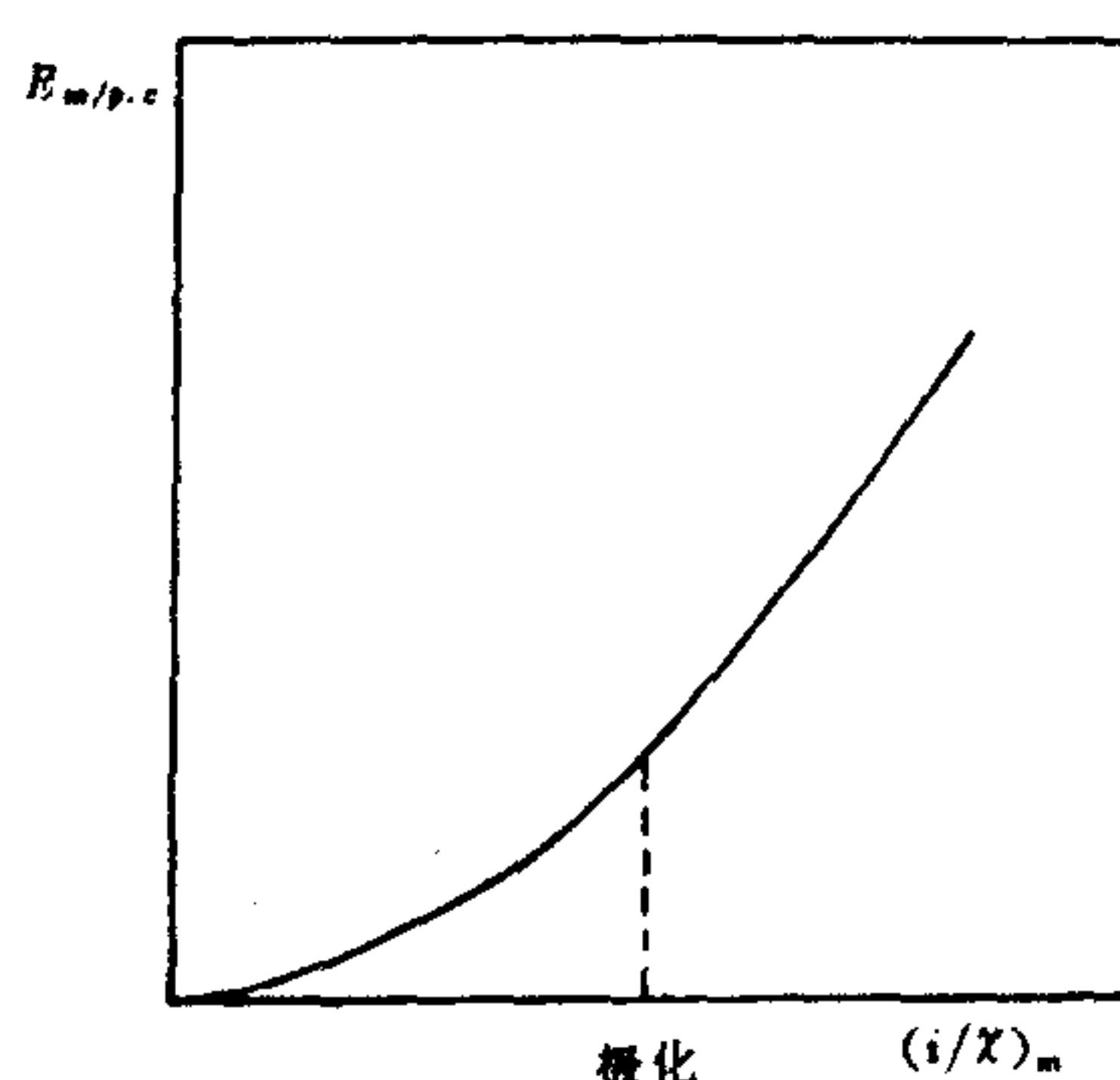


图 4-39 $E_{m/p.c.}-(i/\chi)_m$ 曲线法

可确定极限电流密度, 而且还可用其来检测一个装置的运行情况。如果装置的工况处于直线段部分, 则运行就是不稳妥的。但该法测定项目较多, 数据处理繁冗, 而且观察由曲线向直线的变化也比较费力。因此用于实际极限电流密度的测定也不是一种简便易行的方法。

5. 电流-时间曲线法

测定时逐渐升高电流密度, 在电流低于极限值时, 随通电时间的延长, 电流保持恒定。当超过极限电流密度时, 开始电流较大, 然后逐渐衰减, 很快达到一恒定值。刚刚开始出现这种现象的最低电流密度即为极限电流密度, 如图 4-40 所示。这曾是日本报道的一个方法。实际上在日本也很少采用这种方法来测定极限电流密度。

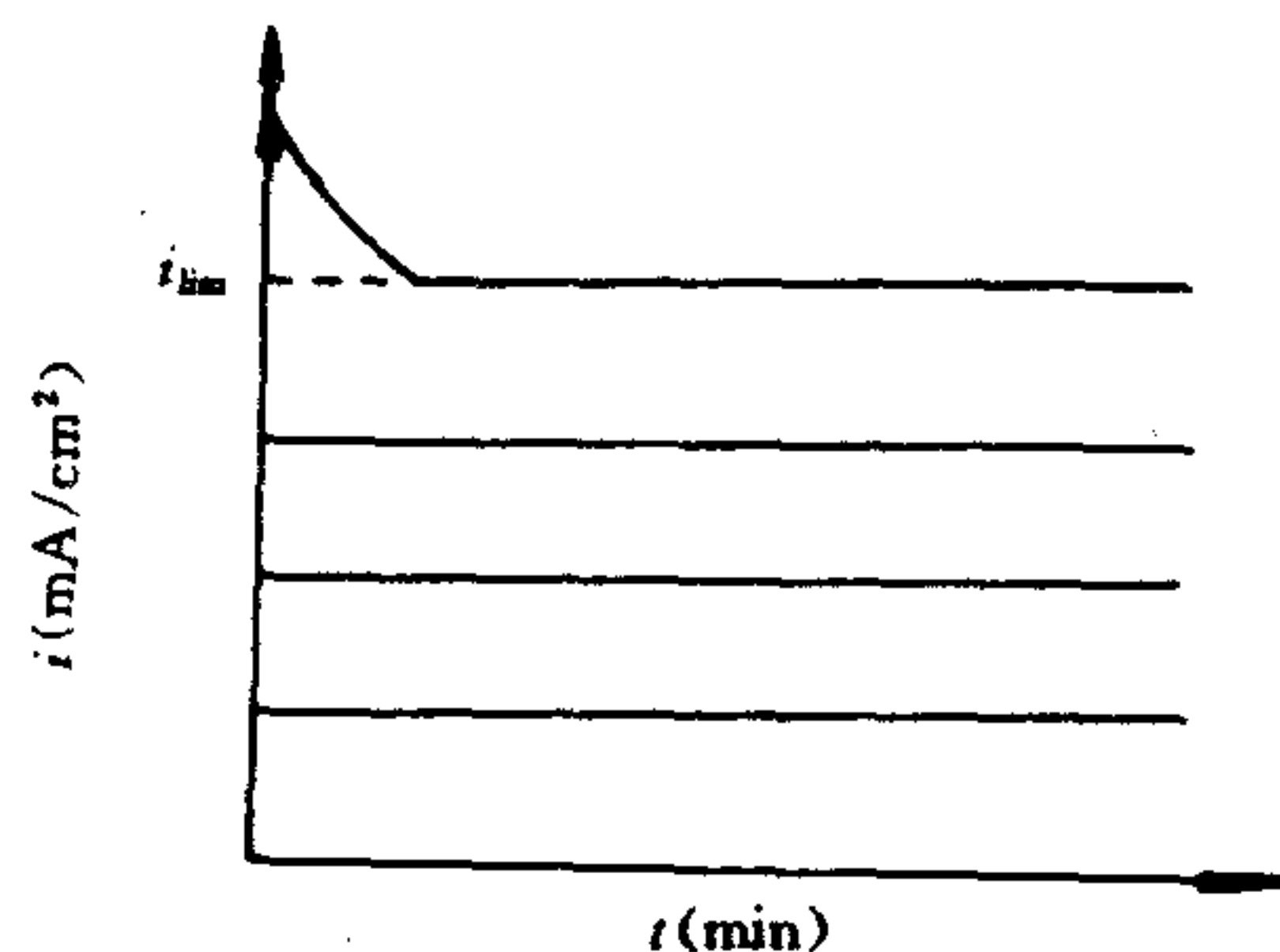


图 4-40 电流-时间曲线法

6. 电压-电流曲线法或电阻-电流倒数曲线法^[21,36,49]

测定时保持电渗析溶液浓度、温度及隔室流速恒定。逐渐升高操作电压。开始时电压和相应的电流值成相关线性关系,当超过某一电压值后则出现拐点,即相关线的斜率发生了变化。把这个拐点所对应的电流密度确定为极限电流密度。这就是所谓电压-电流曲线法,如图4-41所示的图线通常称之为伏-安曲线。我们曾和山东海洋学院(今青岛海洋大学)协作,用

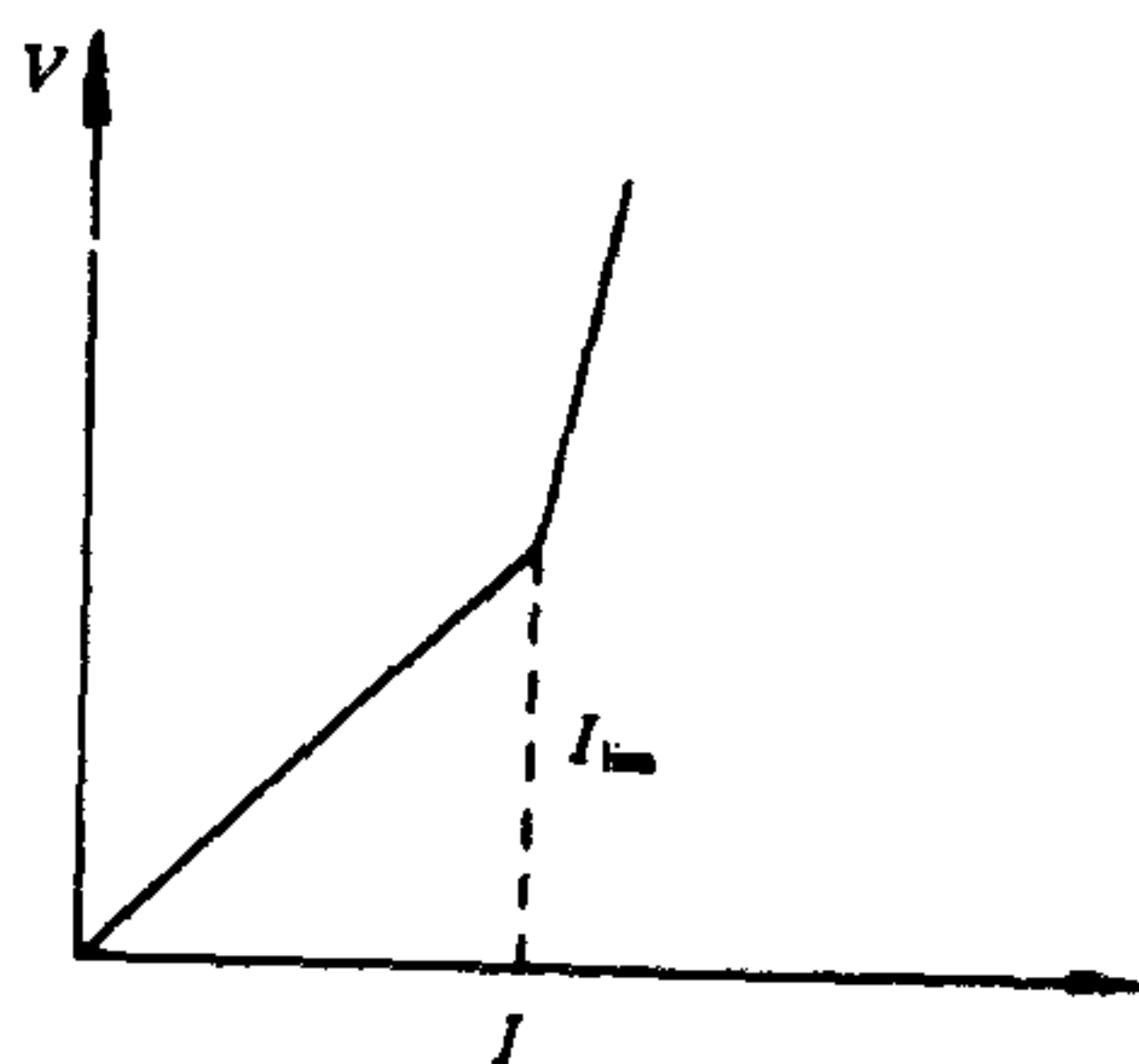


图 4-41 电压-电流曲线法

此法研究过浓度相同而离子组成不同的溶液的极限电流密度。后来我们又成功地用此法测定过 30×88 型电渗析器的极限电流密度。此后我们再将此法加以改进,以测定膜堆内约 20 对膜左右的两铂片间的电位降 V 代替测总电压降。实践证明,改进过的电压-电流法更加灵敏、可靠。多年来我们主要是采用这种方法来进行研究和确定装置的极限电流密度的。现在此法已被国内同行广为采用。

如果采用 $\frac{V}{I} - \frac{1}{I}$ 法来处理上述测定数据并进行标绘,结果得到图 4-42。由此曲线的拐点也可确定极限电流强度。这种方法就叫电阻-电流倒数曲线法。

电压-电流法和电阻-电流倒数法所确定出的极限电流密度基本上吻合。不过,相比较而言电压-电流法更加方便和实用些。日本等国推荐使用后者。根据我们的实际体会,建议采用电压-电流法测定电渗析装置的极限电流密度。在进行理论研究的时候,可以采用电阻-电流倒数法测定单张膜或膜堆的极限电流密度。

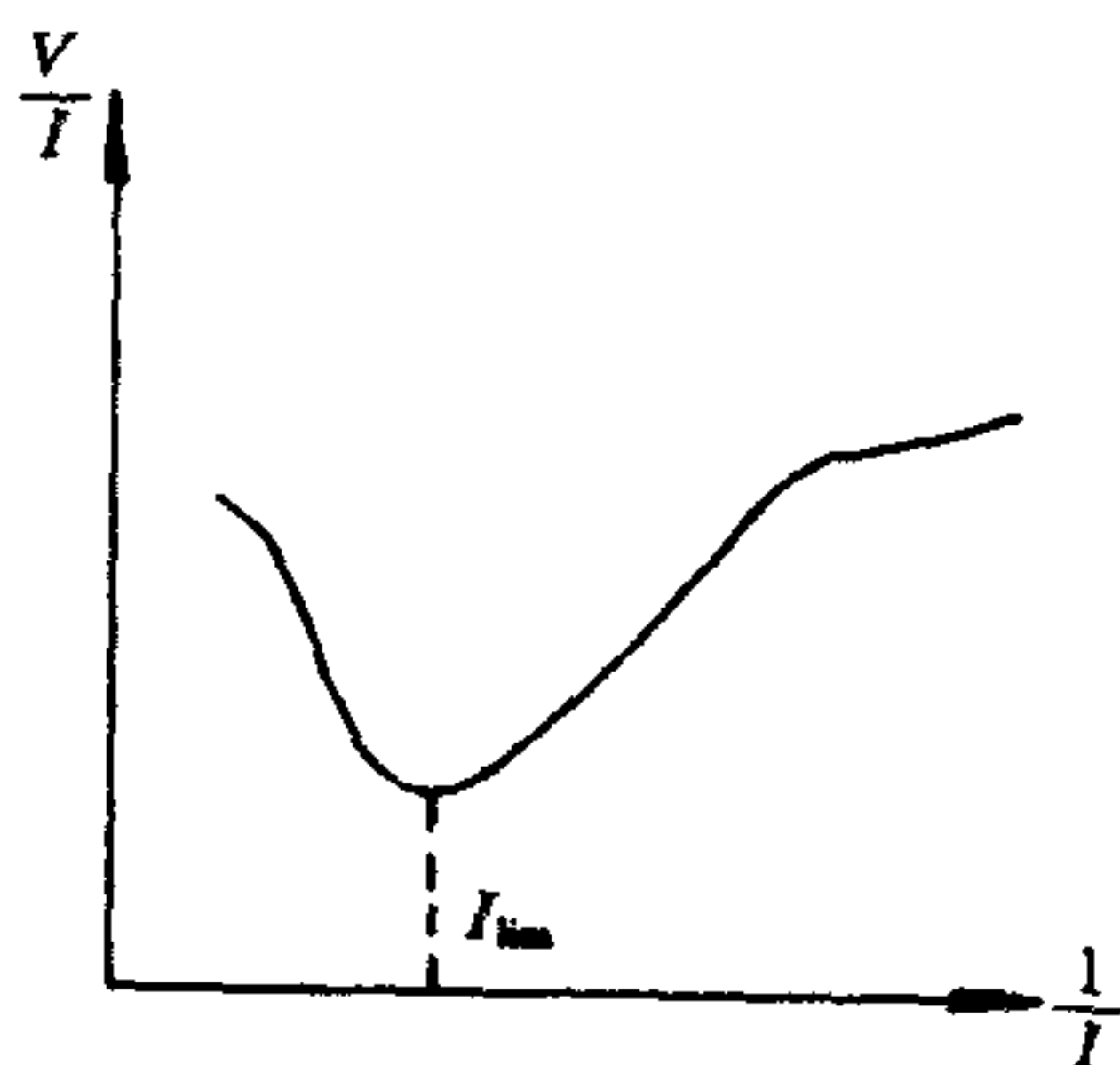


图 4-42 电阻-电流倒数法

第七节 水型对电渗析操作参数的影响^[33,37]

选取合理的操作运行参数,不仅可保证电渗析装置长期稳妥地运行,而且还能充分地发

挥设备的生产能力,提高经济效益,因此,它是工艺设计中很重要的一个环节。

电渗析的操作工艺参数主要包括操作电压、操作电流密度、脱盐率、原水利用率、操作压力、酸洗(有时包括碱洗)周期以及倒换电极周期等。所有这些参数都应根据具体应用场所、对象和要求,以及电渗析装置本身的性能等条件来确定。影响因素也较多,其中水型和水质是对这些参数影响最明显的一个因素。

一、海水型水质

海水含盐量高(大洋海水含盐量在 35 000mg/L),硬度也较大(Mg^{2+} , Ca^{2+} , HCO_3^- 浓度分别为 1 256 408 和 110mg/L 左右)。这就决定了用电渗析法进行海水淡化具有某些特有的规律。

在电渗析装置中,其能耗主要用于克服膜堆电阻方面。根据法拉第定律和欧姆定律不难理解,在产水量不变的情况下,达到一定的淡水水质其本体耗电量与原水浓度成正比。因此,由 35 000mg/L 的海水淡化到 500mg/L 的淡水,必然要采用较高的电流密度,否则就要增大膜面积,借以降低电流密度才能降低单位产水量的耗电量。但由于目前离子交换膜及其他相应电渗析部件价格仍然较贵,因而在确定操作电流密度时,为了在能耗和装置折旧费用之间进行合理的经济平衡,宜采用经济最佳操作电流密度运行。虽然理论研究和实践都表明,在脱盐液浓度降低到 4 000mg/L 之前无需担心浓差极化问题(一般把这段脱盐过程称之为“非极化控制段”),可以采用较高一些的电流密度进行操作,但如上所指出的那样,从降低耗电量方面考虑,仍不宜采用过高的操作电流密度。

另一方面,将 4 000mg/L 的脱盐液继续进行脱盐直到 500mg/L 浓度的脱盐段则称之为“极化控制段”,这一段必须严格控制操作电流密度,使其在相应极限值以下。这是因为,在海水中,按理论预测和实验结果都清楚地表明,阳膜首先发生极化,在含有 Mg^{2+} 及 HCO_3^- 离子的条件下,不仅在阴膜未发生极化和水解离之前便促进和加剧了阳膜的水解离过程,引起脱盐室阳膜面上 pH 值升高,并析出 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀,继而促进阴膜发生剧烈的水解离,而且在阳膜发生极化和水解离之前还容易发生 HCO_3^- 离子的解离反应:



由此导致在浓缩室阴膜面甚至膜内析出碳酸钙沉淀。我们在用 DHD-02 型电渗析器进行海水脱盐时,虽然操作电流密度控制在水解离极限电流密度之下,但在连续运行两个月后解体检查时发现,在接近出口端的一段膜堆中浓缩室的阴膜面上甚至膜内部仍有白色斑状沉淀。据报道,日本在用电渗析法浓缩海水时也发现类似的现象^[50]。这些都很可能是由上述原因造成的。

综上所述,对于海水或者稀释型海水脱盐,无论从降低耗电量方面考虑还是从确保装置稳妥运行着眼,按我们的实际体会,在“非极化控制段”可根据具体对象在能耗和设备投资之间进行经济平衡的基础上酌情选取操作电流密度;在“极化控制段”则可取第一拐点所对应的极限电流密度值的 80% 做为操作电流密度,最大也不能超过极限值。美国在进行高温电渗析(水温升达 80℃)海水脱盐时,在“极化控制段”以 $(i/C_d)_{\text{lim}}$ 值的 80% 进行操作^[51]。日本一般取第一拐点所对应的极限电流密度值的 60%—70% 进行稀释海水型地下水的脱盐。即使由 NaCl 为主要成分的自来水制取初级纯水也不宜超极限电流密度运行,否则,不仅会引起电流效率明显地下降,而且也会因溶液 pH 紊乱而影响离子交换膜的使用寿命。

为了防止浓缩室和阴极室析出沉淀,国外进行海水脱盐或浓缩时大都采用向极水甚至向浓缩水加酸的办法。我国则采用定期调换电极极性操作。但由于膜两侧界面层浓差很大,膜电位很高,致使在切换电极极性的瞬间会引起很大的冲击电流。这样,所用整流器的容量就要求很大。另外,由于海水脱盐流程较长,切换电极后,流体流出管道也需要足够的时间。为此,调换电极不能频繁。我们一般每 8h 调换一次。

海水淡化到饮用水时,其浓缩液浓度几乎增加了一倍。为了保持较高的电流效率,一般浓缩液不再循环使用。所以采用一次式流程进行海水脱盐不能企求很高的原水利用率。按目前水平,大多在 40% 左右。对于稀释海水型水质的除盐,由于可以采用部分循环式或批量循环式流程,因此,原水利用率可以适当地提高。

二、硫酸盐型水质

电渗析法处理硫酸盐型水质,尤其是阳离子成分主要是 Ca^{2+} , Mg^{2+} 时,最大的威胁来自浓缩室特别是阴膜面上析出硫酸钙沉淀。由于硫酸钙既不溶于碱又不溶于酸,在不解体的情况下只能借助调换电极极性操作方能有效地消除或防止其析出。故在处理这种水型时应特别注意控制合适的原水利用率和脱盐率,以及电极切换周期。

如上所述,虽然普通水处理用的阳离子交换膜对 Ca^{2+} , Mg^{2+} 等二价阳离子较对 Na^{+} 等单价阳离子具有选择透过性,而阴离子交换膜对单价阴离子 Cl^{-} 较对二价阴离子 SO_4^{2-} 具有选择透过性,但是随着脱盐深度的增加,却显示出复杂的迁移行为的变化,致使在浓缩室阴膜面上 SO_4^{2-} 和 Ca^{2+} 的浓度迅速增大起来。从海水脱盐过程中可以清楚地看到这种情况。假若透过膜的离子的组成比率恒定,并令 $\varphi_i = C_{i,0}/C_{i,t}$,那么,在脱盐液中:

$$\lg \varphi_i = T_{\text{Na}^{+}} \lg \varphi_{\text{Na}^{+}} \quad (i \text{ 是阳离子})$$

$$\lg \varphi_i = T_{\text{Cl}^{-}} \lg \varphi_{\text{Cl}^{-}} \quad (i \text{ 是阴离子})$$

应该成立。换言之,随着脱盐率的升高, $\lg \varphi_i - \lg \varphi_{\text{Na}^{+}}$ 或 $\lg \varphi_i - \lg \varphi_{\text{Cl}^{-}}$ 应当呈线性关系。但实验结果表明^[52],仅仅在 $\lg \varphi_{\text{Na}^{+}}$ 或 $\lg \varphi_{\text{Cl}^{-}}$ 大于 0.15,即脱盐率较高时此关系才成立,低于此值时 Mg^{2+} , Ca^{2+} 以及 SO_4^{2-} 都开始偏离线性关系,如图 4-43 所示。这意味着,本来透过性大的 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 其透过性反而下降了,而本来透过性较小的 SO_4^{2-} 透过性却反而突然变大了。其原因主要是由于随着脱盐率的升高电流密度反而逐渐降低或者脱盐液流速逐渐升高了的缘故。

假若浓缩液的总浓度为 3N,根据图 4-43 所示的脱盐过程中各种离子的迁移量可求出浓缩液离子组成随 $\varphi_{\text{Cl}^{-}}$ 变化的关系,如图 4-44 所示。再由脱盐过程中脱盐液组成变化的微分值可求出浓缩侧阳膜和阴膜面上溶液组成与 $\varphi_{\text{Cl}^{-}}$ 之间的关系,如图 4-45 和图 4-46 所示。由图 4-44 我们可以清楚地看出,在 $\varphi_{\text{Cl}^{-}}$ 小于 0.4 以后,浓缩液中二价离子 Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} 浓度大幅度升高,并且从图 4-45 与图 4-46 的对比中还可以看出,在阳膜面上随着浓缩液浓度的升高, Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 的浓度逐渐升高,但是 SO_4^{2-} 的浓度只有在 $\varphi_{\text{Cl}^{-}}$ 小于 0.1 以后才开始有增大的趋势。而在阴膜面上情况则不同了,随着脱盐率的升高,不仅 SO_4^{2-} 浓度急剧地增大起来,同时 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 浓度也升高了。不难理解,正由于 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 对 Na^{+} 的选择透过性从脱盐率比较低的时候就开始逐渐增大起来,因而在浓缩液中 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 的浓度是逐渐升高的。可是 SO_4^{2-} 只有在脱盐率很高的时候对 Cl^{-} 的透过量之比才急剧地增大起来,显然,浓缩液中 SO_4^{2-} 的浓度虽然升高得不快,但在阴膜面上 SO_4^{2-} 的浓度却突然极大地

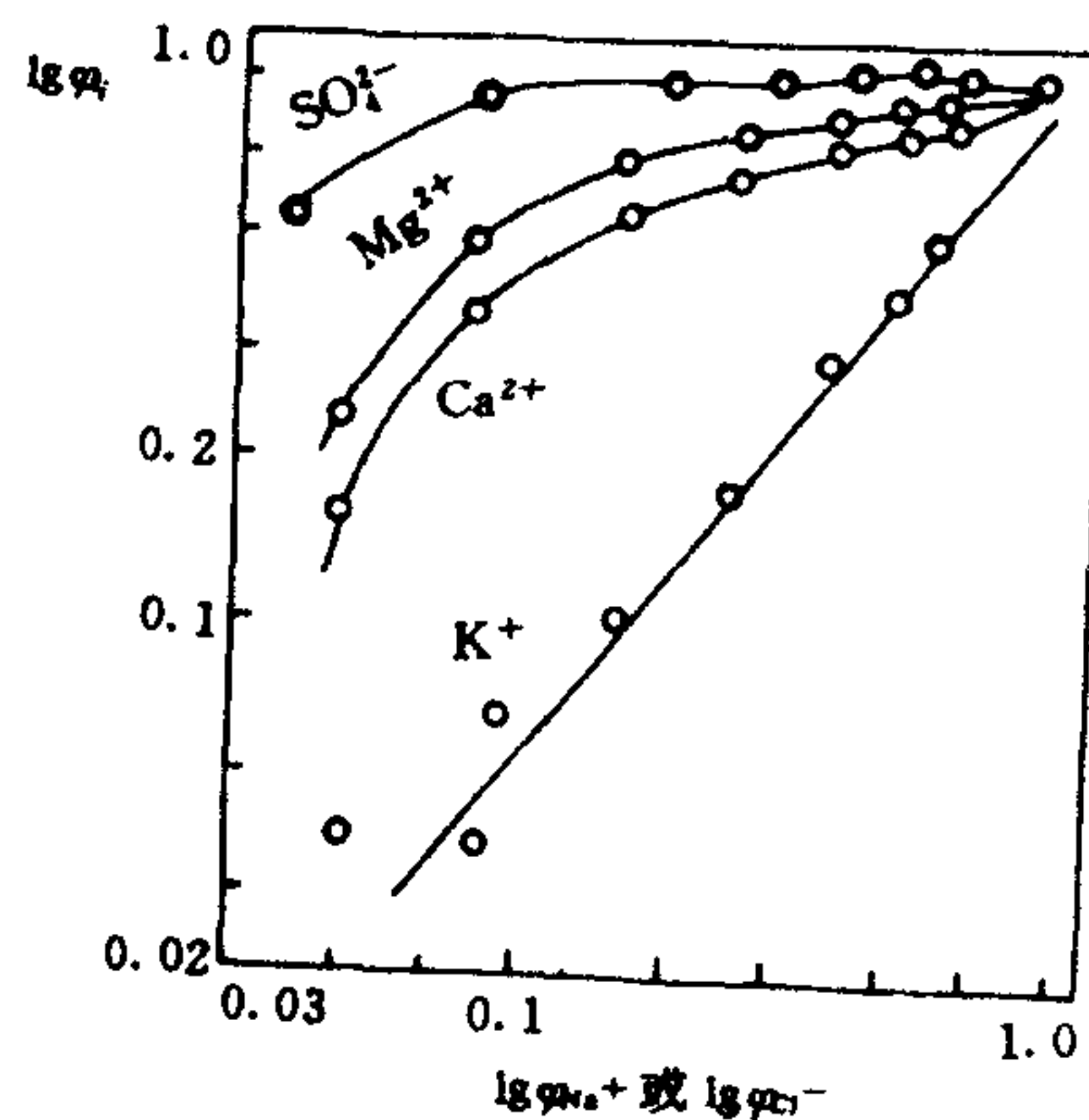


图 4-43 $\varphi_{Na^{+}}$ 或 $\varphi_{Cl^{-}}$ 关系

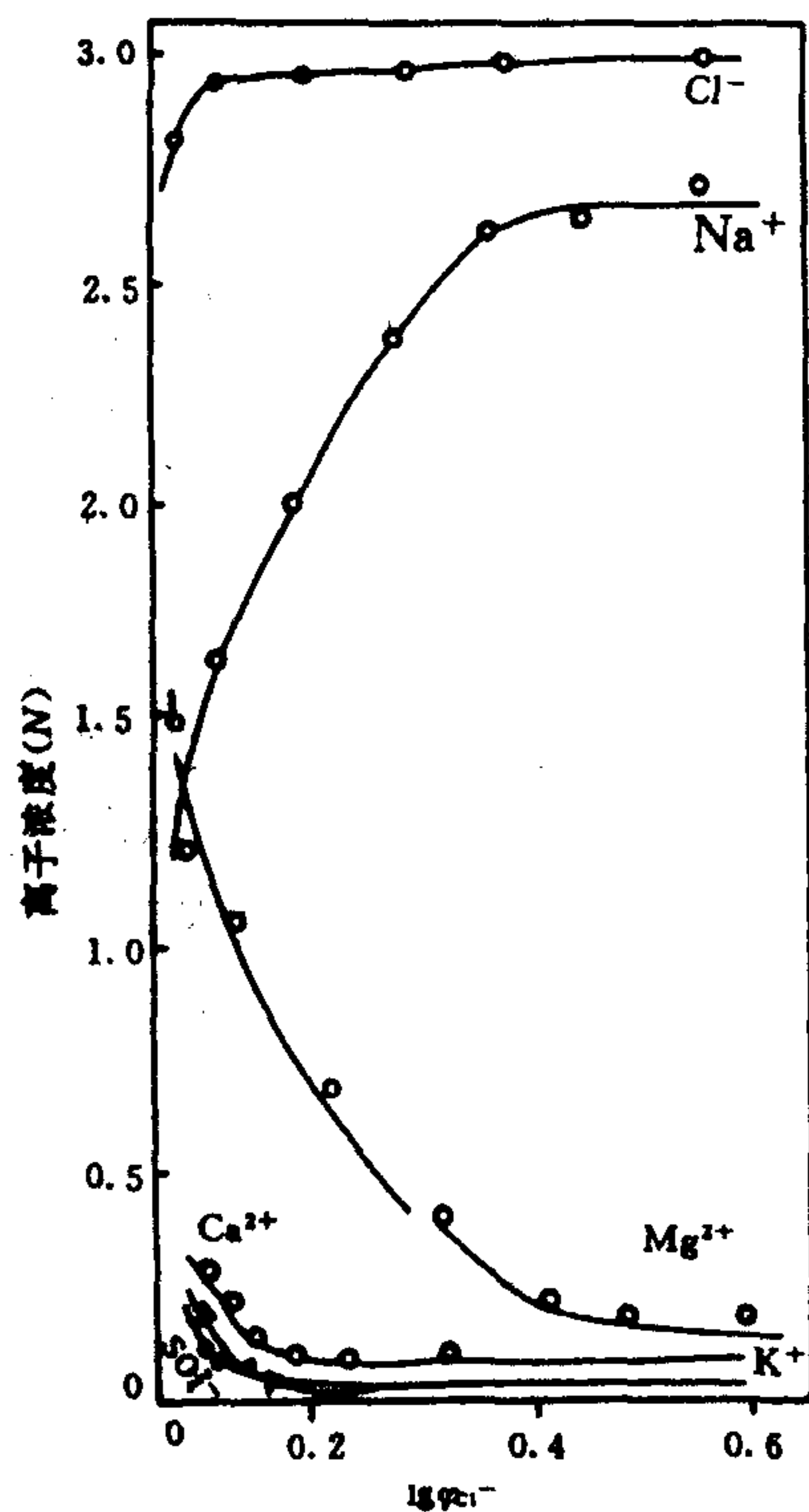


图 4-45 阳膜面溶液组成推算值

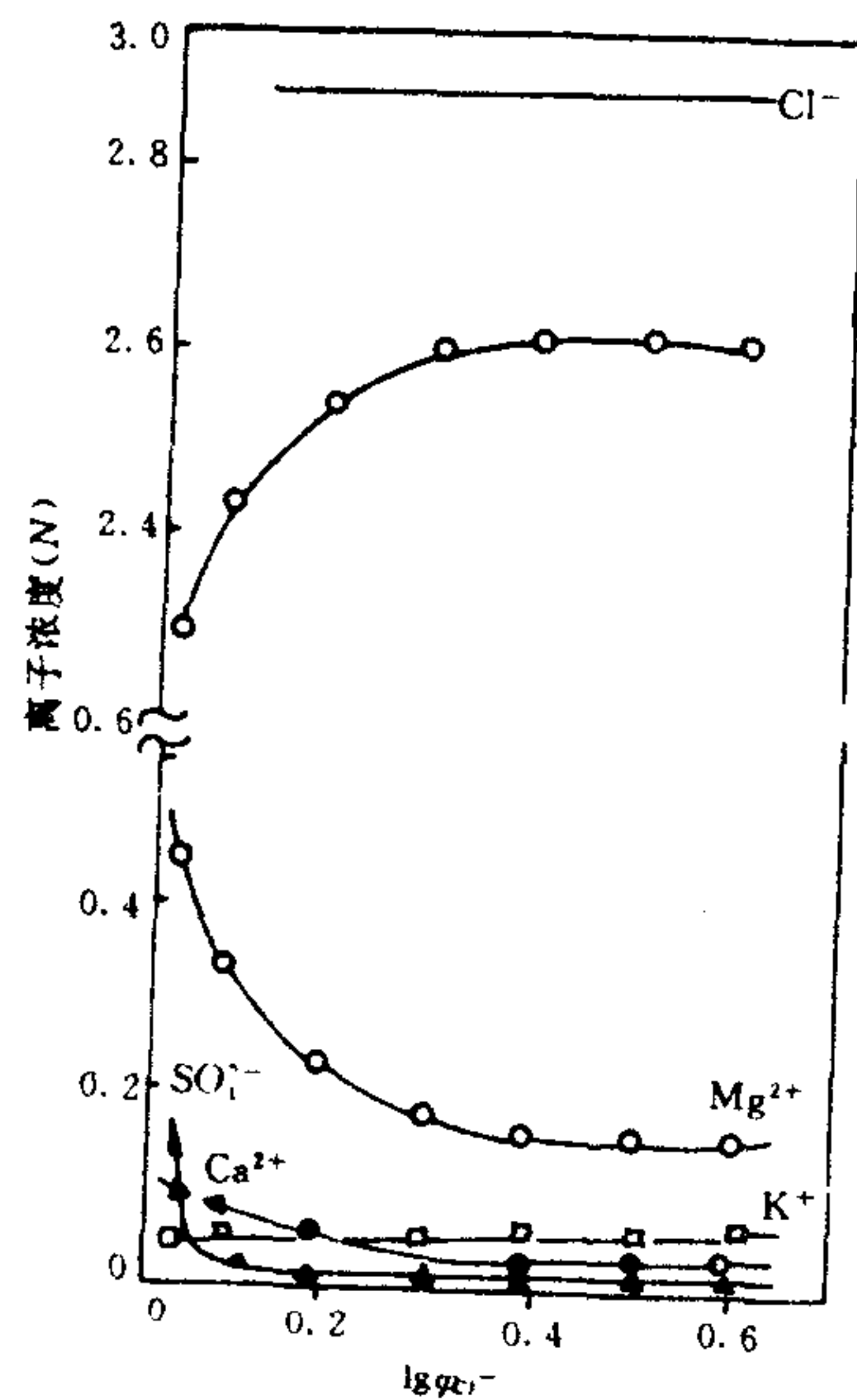


图 4-44 浓缩液组成的推算值

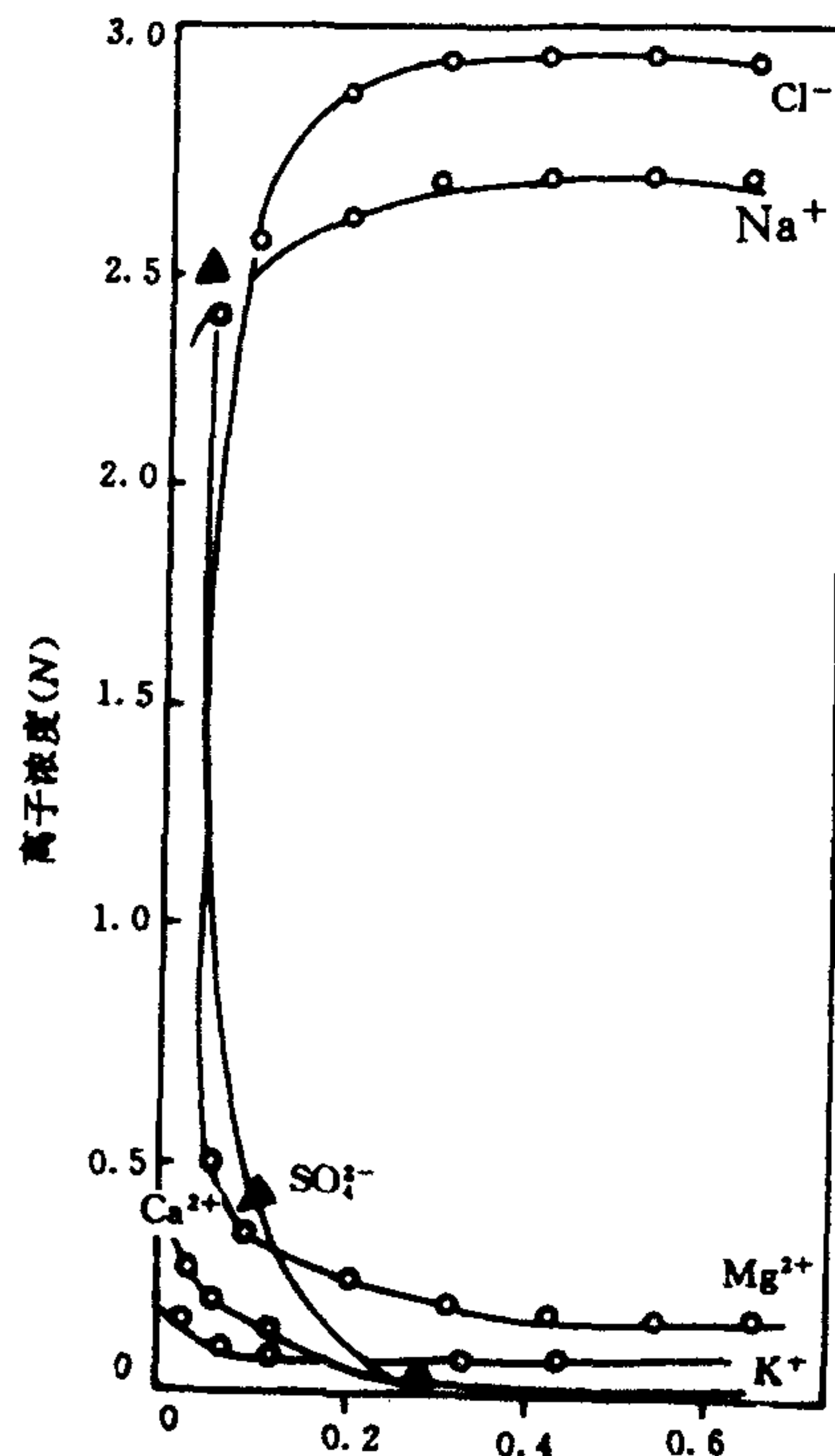


图 4-46 阴膜面溶液组成推算值

升高起来。因此,在浓缩室的阴膜面上比阳膜面上更容易析出 CaSO_4 沉淀。如果从上面两图中求出 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 的离子积并对 $\varphi_{\text{Cl}^{-}}$ 作图(得到图 4-47),那么结果就更加明显了。无疑,对于电渗析法处理其他硫酸盐水型也存在着类似的离子透过膜的机理。正是由于上述原因,有的装置在这种水质中运转一段时间后在阴膜面上甚至在其内部经常出现结垢的现象,并

且用酸洗也不能将其消除。可见处理这种水质时必须控制脱盐率和原水利用率,使得浓缩室阴膜面上易形成结垢的离子不能达到饱和溶度积的程度。此外,处理这种水质最好使隔室流速稍微大一些,以便能把刚刚产生出的晶核在其未成长变大之前就冲出隔室。迄今,认为处理这种水型防止 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 结晶析出的较简便易行的方法是采用频繁调换电极(EDR)或脉冲电流操作。

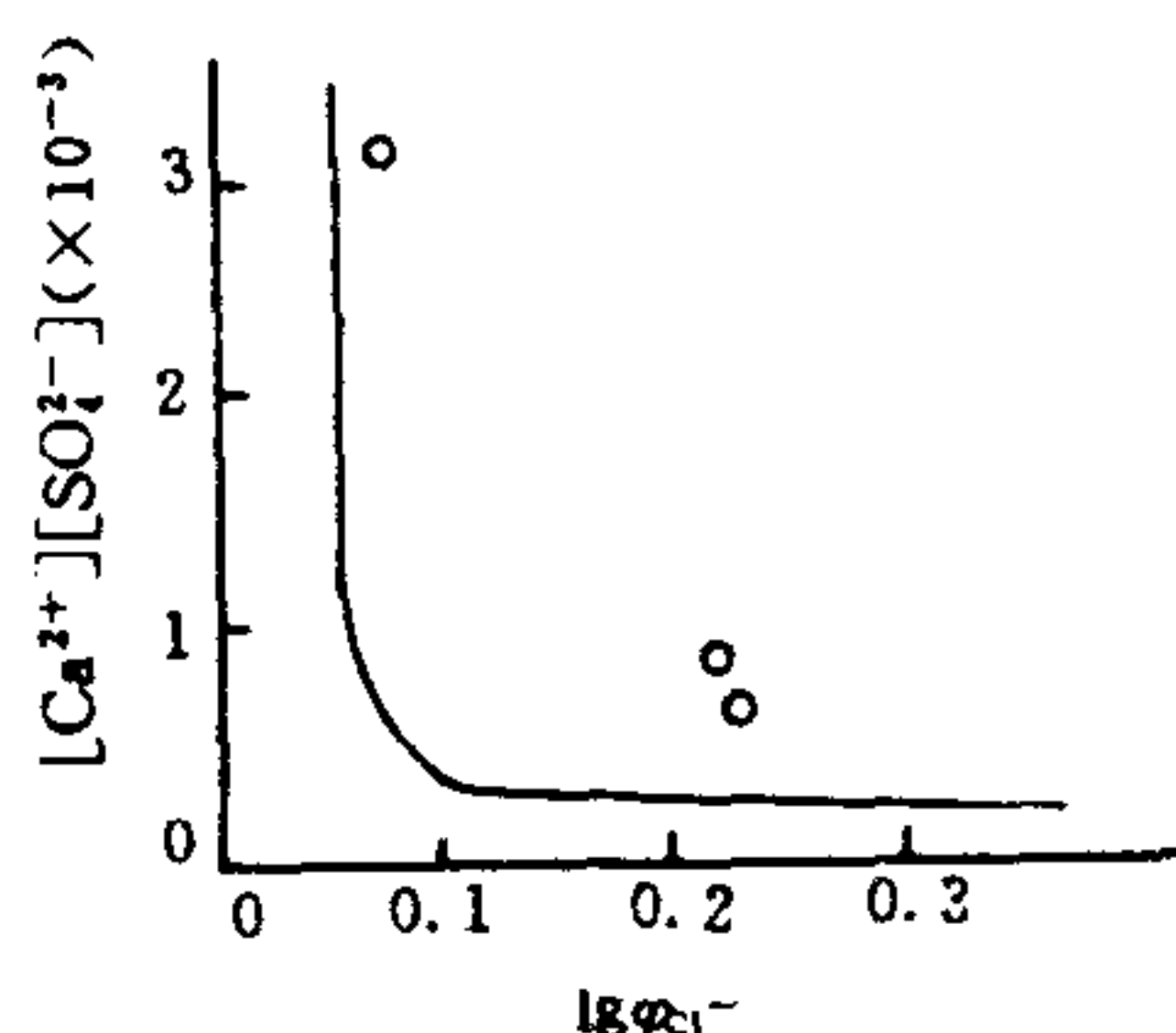
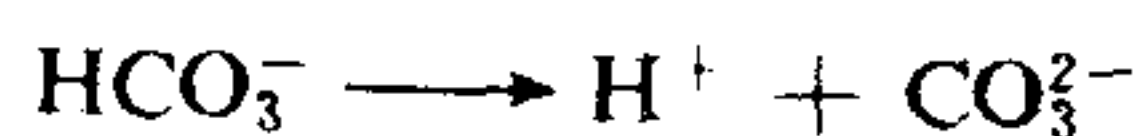


图 4-47 浓缩液中 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 的离子积与 φ_{c^-} 的关系

三、碳酸氢盐型水质

碳酸氢盐水型的极限电流密度最低。在相同的条件下, NaHCO_3 的极限电流密度值仅为 NaCl 的一半。如上所述,其机理可推断如下^[50]:

在 NaHCO_3 溶液中,阴离子基本上是以 HCO_3^- 的形态存在的。随着外加电流密度的升高,当脱盐室阴膜侧扩散层内阴离子的浓度降到相当低的时候,由于 CO_3^{2-} 的淌度比 HCO_3^- 的淌度大 60%,并且所带电荷为 HCO_3^- 的两倍,因此容易发生类似于水解离的 HCO_3^- 的解离现象:



解离出的 CO_3^{2-} 代替 HCO_3^- 传递电荷。而且由于上述碳酸氢根离子的解离常数(数量级为 10^{-8})比水解离常数(数量级为 10^{-10})大得多,所以在脱盐室阴膜面上水解离之前就发生了碳酸氢根离子的解离。如果电流密度进一步升高,当由碳酸氢根离子解离出的 CO_3^{2-} 也不能满足电迁移的需要时,最终引起水解离。这可由如图 4-48 所示的脱除碳酸氢根离子的电流效率 η 与电流密度 i 之间的关系中的两段不同变化得到证明。

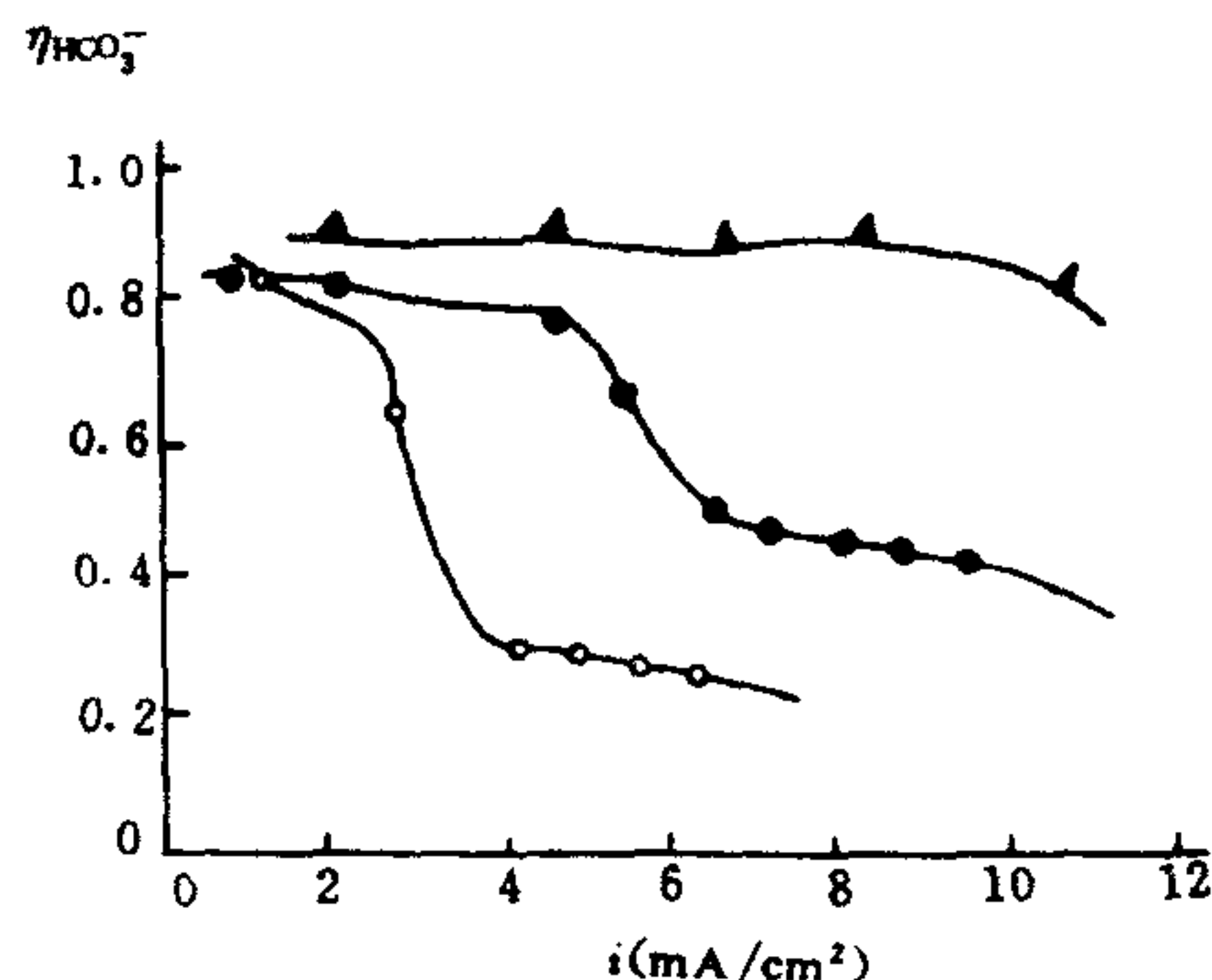


图 4-48 $\eta_{\text{HCO}_3^-}$ 与 i 之间的关系

按通常方法测定出的极限电流密度一般为第一段变化,即 HCO_3^- 解离时的极限电流密度。可以称之为碳酸氢根解离极限电流密度,以示与其他水型水解离极限电流密度的区别。

HCO_3^- 离子较 H_2O 分子提前发生解离的这种特性导致浓缩室阴膜面容易析出 CaCO_3 沉淀。如果按推断硫酸钙沉淀析出条件的类似的方法处理,得到如图 4-49 所示的海水脱盐过程中浓缩室阴膜面上溶液组成与脱盐率(以 φ_{Cl^-} 表示)之间的关系^[50]。由图可以看出,当 $\lg \varphi_{\text{Cl}^-} > 50\%$ 以后,透过阴膜的全碳酸($\text{CO}_2 + \text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^-$)量急剧增加。相应地浓缩液中

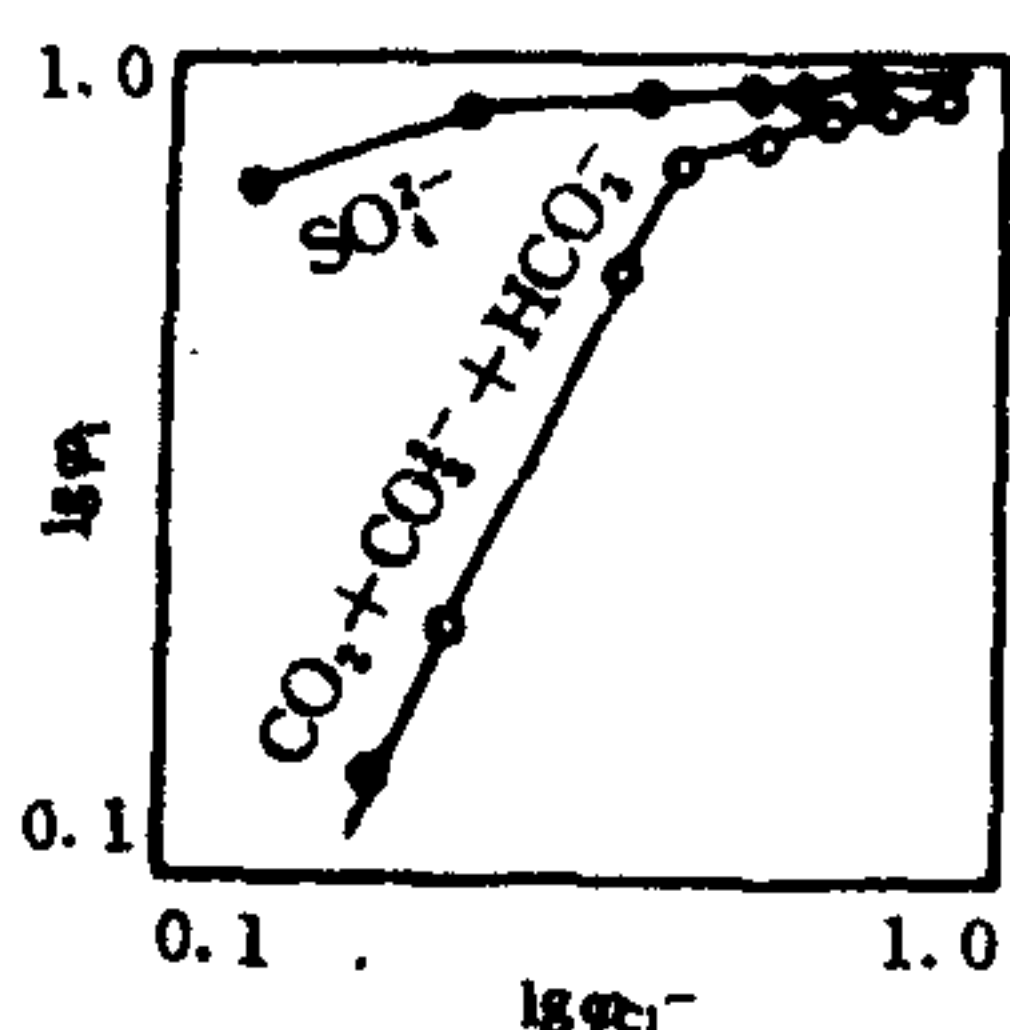


图 4-49 海水脱盐过程中全碳酸透过量 $\lg \varphi - \lg \varphi_{\text{Cl}^-}$

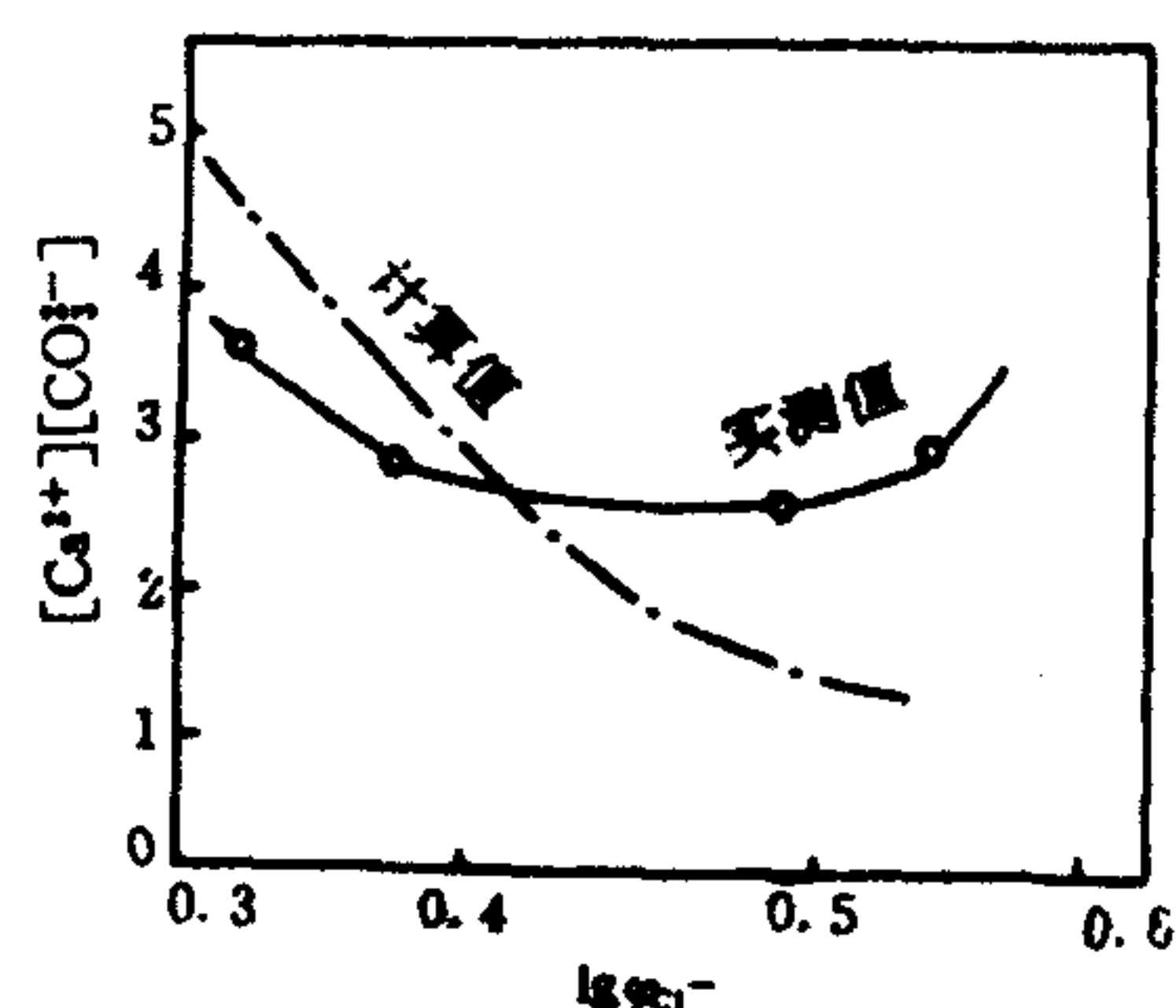


图 4-50 海水脱盐过程中 Ca^{2+} 和 CO_3^{2-} 的离子积与 φ_{Cl^-} 之间的关系

Ca^{2+} 与 CO_3^{2-} 离子积急剧增大,如图 4-50 所示。可以预料,在这种情况下,极易析出 CaCO_3 沉淀。但此时并没有发生水解离现象。因此用电渗析法处理碳酸氢盐并含有一定硬度的水型时,操作电流密度必须严格地控制在 HCO_3^- 解离极限电流密度以下(即第一拐点值以下)。绝对不可按氯化钠水型那样控制在水解离极限电流密度下操作。同时还必须注意严格控制脱盐率和原水利用率,使其保持在使浓缩室阴膜面上离子浓度未达到 CaCO_3 的饱和溶度积的范围。其预测办法和处理硫酸盐水型的情况类似。有幸的是由于 CaCO_3 溶于酸,故可用稀酸溶液清洗膜堆层间的 CaCO_3 沉淀,但必须严格控制清洗液的 pH 值。实验证明, pH 太高不仅浪费酸且可能损伤离子交换膜,还会引起电流效率明显下降。用盐酸清洗膜堆时,宜控制 pH 在 2—3 左右。

无疑,调换电极极性操作,对于这种水型效果也是较好的。

参 考 文 献

- [1] 清水和雄、信田和純, 1977, 電気透析法による脱塩海水の化学組成について, 日本海水学会志, 30(5/6): 271—277.
- [2] Sata, T., 1971, Transport properties of ion exchange membranes which adsorbed or exchanged surface — active agents, *Kolloid-Z. polym.*, 243: 157—159.
- [3] 堂野礼三、安積敬嗣、高崎四郎, 1968, イオン交換透析における陽イオン交換膜のカルシウムイオンとマグネシウムイオンの選択交換透過性, 日本化学会志, 88(3): 245—247.
- [4] Reizo Dohno, Takatugu Azumi, Shiro Takashima, 1969, Ion exchange transfer XV., Permselectivity of magnesium ion to sodium ion in cation exchange transfer, Himeji Kogyo Daigaku Kenkyn Kokoku, 22A: 97—102.
- [5] 堂野礼三、安積敬嗣、高崎四郎, 1971, 陽イオン交換透析における二価陽イオンの選択交換透過性, 日本化学会志, 92(2): 136—139.
- [6] 田中良修, 1974, 陽イオン交換膜の二価イオン難透過処理にともなう濃縮液組成, 選択透過系数および濃縮液中のスケール成分の変化, 電気化学, 42: 572—577.
- [7] 中澤沼男、尾上康治、水谷幸雄, 1958, イオン交換膜による海水の電解濃縮, 日本工業化学志, 61: 789—793.
- [8] 織田健一、村越昌彦、齊藤武男、松田祥三, 1957, 陽イオン交換膜における相対輸率及び選択系数について, 電気化学, 25: 328—331.
- [9] 石橋信彦, 1958, イオン交換樹脂膜—NaCl-MgCl₂ 混合溶液系のイオン輸率, 日本工業化学志, 61: 798—802.
- [10] 尾上康治、水谷幸雄、山根礼一, 1959, NaCl-MgCl₂ 系における陽イオン交換膜の選択透過性について, 電気化学, 27: 482—487.
- [11] 尾上康治、水谷幸雄、手島 亘、山根礼一、秋山澄雄, 1961, ソタエノールスルホン酸系陽イオン交換膜の選択透過性の改良について, 電気化学, 29: 468—470.
- [12] 安積敬嗣、白子忠男, 1964, 陰イオン交換膜に対する水酸イオンと硫酸イオンの選択透過性, 日本工業化学志, 67: 887—889.
- [13] 安積敬嗣、米田昭夫, 1981, 陽イオン交換膜に対する重金属イオンの選択透過性, 34A: 32—36.
- [14] 大矢晴彦、幸永由布子、島田和彦、根岸洋一, 1985, イオン交換膜の多価金属イオンの選択透過性, 日本海水学会志, 38(3): 141—151.
- [15] 薛德明、刘景清、宋德政, 1984, 電透析法処理含鋅废水試験, 水处理技术, 10(1): 44—50.
- [16] 薛德明、宋德政、柳晓英, 用电透析和离子交换相结合的方法处理印制电路板氯化铜废水, 环境科学学报, 8(1): 116—120.
- [17] 安積敬嗣、米田昭夫, 1979, 陽イオン交換膜に對ニッケルとナトリウムの選択透過性, 日本海水学会志, 32(6): 323—328.
- [18] 畦地昭二, 1970, イオン交換膜の同符号イオン選択透過性に関する物質移動モデルの数値計算, 日本海水学会志, 24(2): 54—76.
- [19] Huang Ting—Chia and Wang Ten—Tsai, 1977, A study on the transport behavior of cations in ion exchange membrane electrodialysis, *Desalination*, 21(3): 327—340.
- [20] 渡部忠行、山本秀夫、秋山政夫、柚木法子, 1970, 日本海水学会第 21 年講演要旨集, 日本海水学会, 54.
- [21] Tsunoda, Y., and Kato, M., 1967, Compact apparatus for Sea water desalination by electrodialysis using ion exchange membranes, *Desalination*, 3(1): 66—81.
- [22] 米田昭夫、安積敬嗣, 1986, (日本海水学会電透析研究会編), イオン交換膜の工業応用, アイオニクス株式会社, 44.
- [23] 本田雅健、吉野論吉、垣花秀武, 1955, イオン交換樹脂, 廣川書店, 66—65.
- [24] Левиц, В. Г., (戴干策、陳敏恒譯), 1964, 物理-化学流体动力学, 上海科学出版社.
- [25] Yamabe, T., and Seno, M., 1987, The concentration polarization effect in ion exchange membrane electrodialysis,

Desalination, 2(2):148-153.

- [26] 薛德明、江维达、沈炎章、李 东, 1984, 离子交换膜浓差极化伏-安特性剖析, 水处理技术, 10(2):7-13.
- [27] Yamabe, T., and Seno, M., 1967, The concentration polarization effect in ion exchange membrane electrodialysis, *Desalination*, 2(2):148-153.
- [28] 卢茂狮、李法西、黄奕普, 1980, 电渗析中离子交换膜极化机理的研究(1)膜的极化与反离子迁移性质的关系, 海水淡化, 1:16-26.
- [29] 薛德明、石 松, 1977, 关于电渗析工艺设计的几点意见, 电渗析技术资料选编, 中国建筑工业出版社, 1-18.
- [30] Wilson, J. R., 1960, Demineralization by electrodialysis, Butterworths scientific publications, London, 1-48.
- [31] Leits, F. B., Accomazzo, M. A., and McRae, W. A., Delyannis and Delyanic (Eds.), 1973, Proceedings of the 4th international symposium on fresh water from the Sea, 3:195-203.
- [32] 张维润、石 松, 1977, 聚丙烯大型电渗析器 120 对膜组装实验与运转小结, 电渗析技术资料选编, 中国建筑工业出版社, 153-161.
- [33] 宋序彤、陈 光, 1982, 不同水质和水温对电渗析极限电流影响的研究, 水处理技术, 8(3):13-26.
- [34] 糸井 滋、小森良三、寺田雄二、挟间义文, 1978, 电气透析设备の设计与コスト计算の基础, 工业用水, 239:33.
- [35] 山边武郎, 1968, イオン交換膜電気透析法(总括), 日本海水学会志, 22(1):18-25.
- [36] 薛德明、黄奕普, 1983, 不同电解质溶液中离子交换膜电渗析极化行为的研究, 膜分离科学技术, 3:47-64.
- [37] Shaffer, L. H., and Mintz, M. S., 1980, Electrodialysis, Principles of Desalination, (Eds. Spiegler, K. S. & Laird, A. D. K.) Academic Press, New York, 2nd ed., Part A, 200-289.
- [38] 高桥灿吉、饴田隆、后藤藤太郎、有川喜次郎、野村 貢, 1982, 气泡洗净式高温电气透析海水淡水化装置の開発, 化学工学, 46:29-297.
- [39] Kishi, M., Serizawa, S and Nacono, M., 1977, New electrodialyser system with automatic chemical cleaning, 国际脱盐再利用会议(东京), 2:203.
- [40] Takenaka, H., Chen, C., and Miele, R., 1975, Demineralization of Waste Water by Electrodialysis, PB. No. 249102.
- [41] Kusumoto, K., Mizumoto, Y., and Mizutani, Y., 1975, Modification of anion exchange membranes by oxidation of selected chemical sites for the purpose of preventing fouling during dialysis, *Desalination*, 17:303-311.
- [42] Seko, M., 1962, Dechema-Monographien, 47:575-600.
- [43] Korngold, E., Kólosy, F. de., Rahav, R., and Taboch, M. F., 1970, Fouling of anionselective membranes in electrodialysis, *Desalination*, 8(2):195.
- [44] 楠本 士, 1986, (日本海水学会电气透析研究会编), イオン交換膜の工業の应用, アイオニクス株式会社, 30-39.
- [45] Oda, Y., and Yawataya, T., 1968, Neutrality-disturbance phenomenon of membrane-solution systems, *Desalination*, 5(2):129-138.
- [46] 田中良修, 1981, イオン交換膜透析技術における問題点, 日本海水学会志, 35(2):93-98.
- [47] 李 东、薛德明、江维达、沈炎章, 1984, 电渗析离子交换膜水解离现象的研究, 水处理技术, 10(1):34-40.
- [48] 田中良修, 1985, イオン交換膜および電気透析現象に関する電気化学的検討, 日本海水学会志, 38(5):257-282.
- [49] Cowan, D. A., and Brown, J. H., 1959, Effect of turbulence on limiting current in electrodialysis cells, Ind. Eng. Chem., 51(12):1445-1448.
- [50] 武本长昭, 1972, 炭酸系イオンの膜透過時の形態, 日本海水学会志, 26(1):32-37.
- [51] Leitz, F. B., Accomazzo, M. A., and McRae, W. A., 1974, High temperature electrodialysis, *Desalination*, 14(1):33-41.
- [52] 武本长昭, 1973, イオン交換膜法における硫酸ガリウムケールの析出条件, 日本海水学会志, 27(3):157-163.

第五章 电 渗 析 器

第一节 电渗析器的结构

一、电渗析器结构类型

目前世界上脱盐用电渗析器的结构形式几乎都为压滤型,日本在海水浓缩制盐方面也部分采用水槽型电渗析器。卷式电渗析器虽有报道,但没有应用实例。本书所讨论的都为压滤型电渗析器。

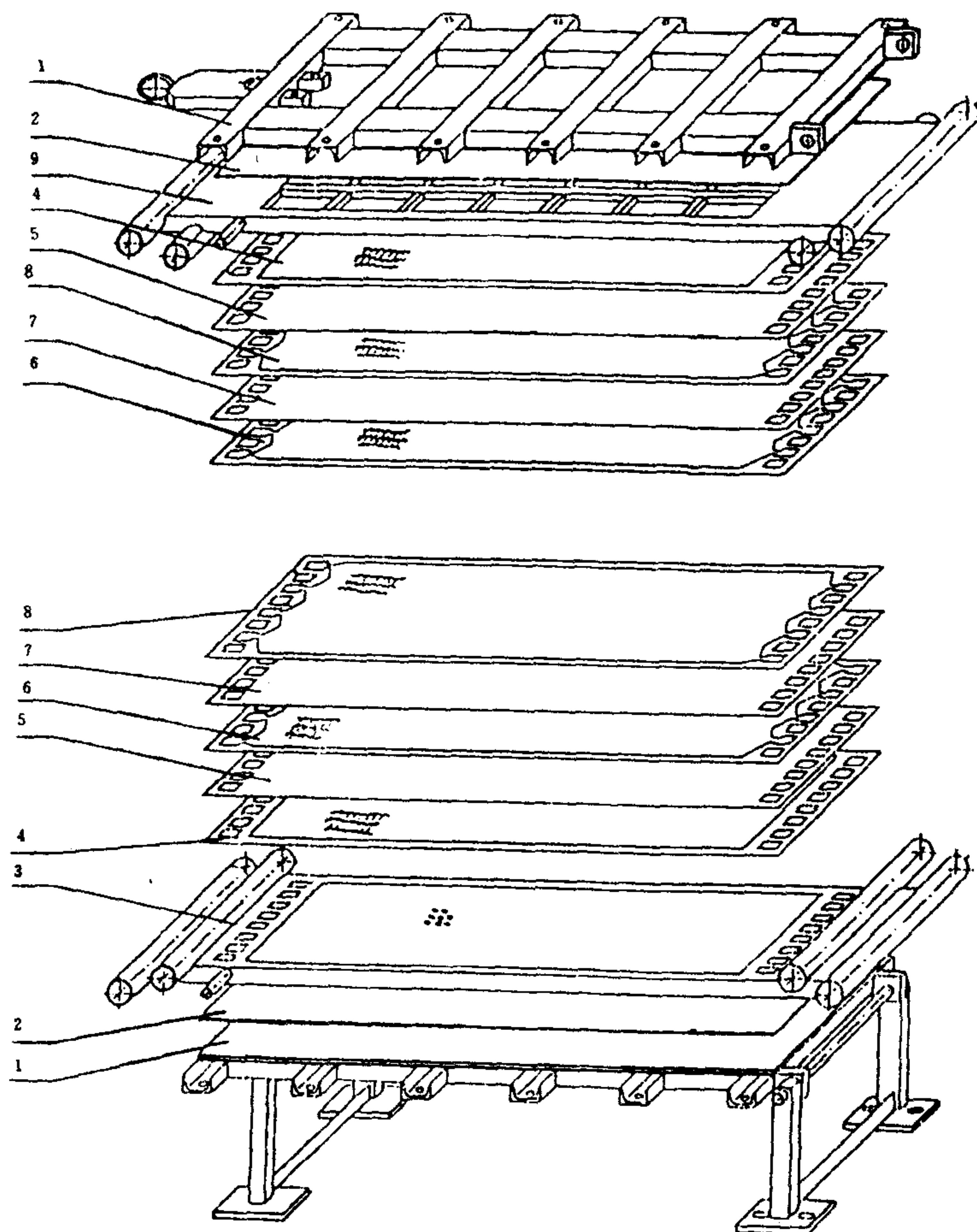


图 5-1 电渗析器结构

1. 夹紧板; 2. 绝缘橡皮板; 3. 电极(甲); 4. 加网橡皮圈; 5. 阳离子交换膜;
6. 浓(淡)水隔板; 7. 阴离子交换膜; 8. 淡(浓)水隔板; 9. 电极(乙)

压滤型电渗析器的隔板、离子交换膜、电极框和上下压紧板等都为板片状结构如图 5-1 所示。一对电极之间的膜堆结构如图 5-2 所示。一张阳膜、一张阴膜和隔板甲、隔板乙依次交替排列,组成一个膜对。膜对是膜堆的基本组装单元。在膜和隔板框上开有若干个孔,当膜和隔板多层重叠时,这些孔便构成了进出浓、淡液流的管状孔道,称为内流道。浓液流的内流道只与浓缩室相通,淡液流的内流道只与淡化室(脱盐室)相通。即浓、淡液流各自成系统,彼此不会相互混流。压滤型电渗析器加工制造与部件更换、清洗都较容易,主要缺点是组装比较麻烦。

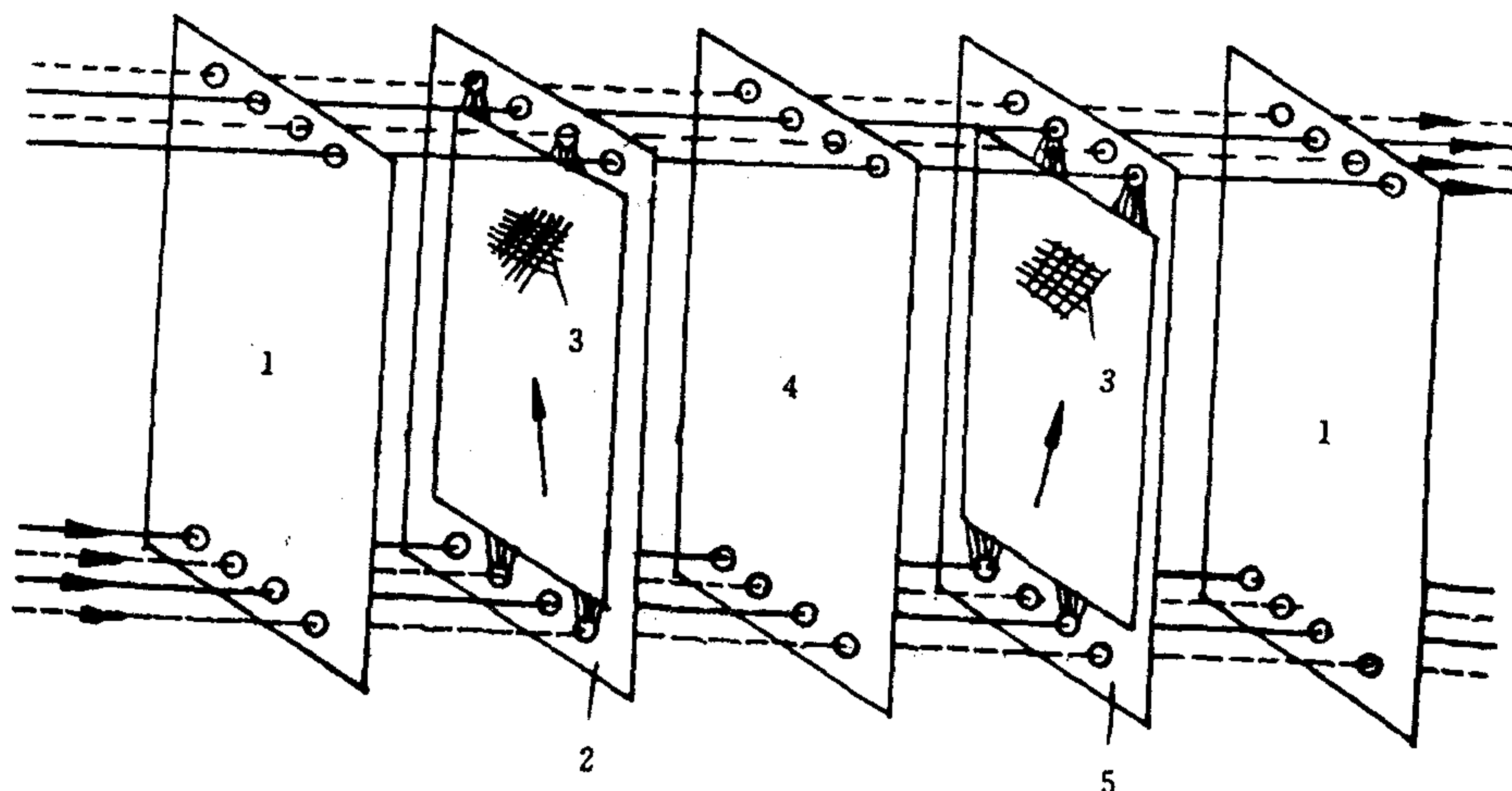


图 5-2 压滤型电渗析膜堆结构

1. 阳离子交换膜; 2. 隔板甲; 3. 隔板网;
4. 阴离子交换膜; 5. 隔板乙

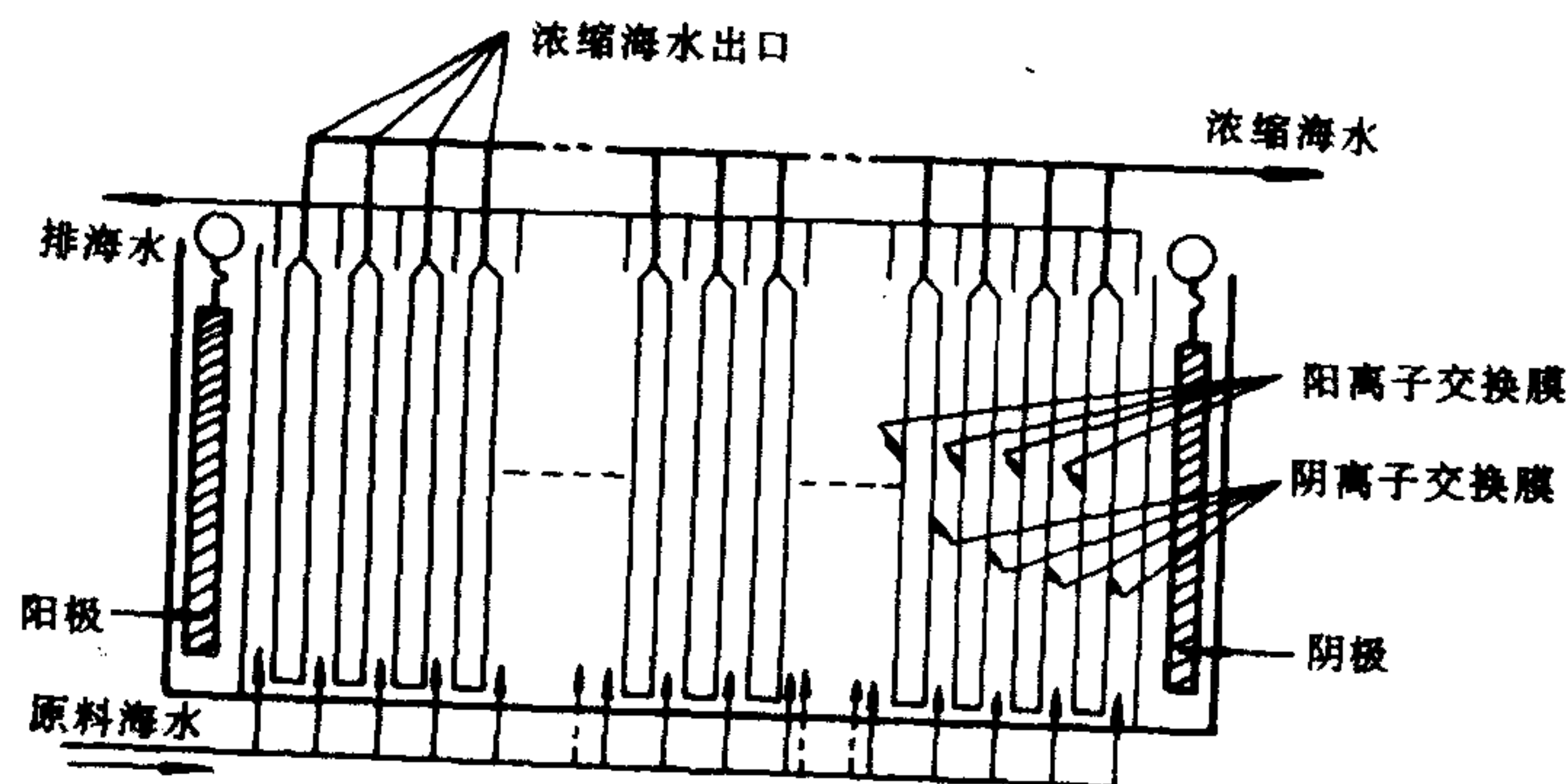


图 5-3 水槽型电渗析器结构

水槽型电渗析器结构如图 5-3 所示。将一张阳膜和一张阴膜的周围粘结,使成袋状,并把许多这样的膜袋子并列插入水槽内,通过导水管把所有袋口联接在一起。原水从水槽的下部流至上部,迁入袋内的盐水充满整个袋子后,由导水管溢流流出。水槽型电渗析器常用于海水浓缩制盐^[1]。以脱盐为目的时,不宜采用这种型式。这种电渗析器的压头损失小,对原水的浊度要求不如压滤型电渗析器那样严格。其缺点是,溢流水经过导管而减压,容易引起液

流断续或停滞,此外,膜袋子难以清洗,对密封技术要求较高。

还有一种类似于卷式反渗透结构的电渗析器^[2],称为卷式电渗析器(见图 5-4),它的阴、阳离子交换膜都放在同心圆筒内,并卷成螺旋状。阳极 1 在圆筒的中心,阴极 2 安放在圆筒的外壳上,淡液 3 和浓液 4 沿着膜间的通道流动,管道 5 与图平面垂直,淡液流通过管道 5 而进出。在这种电渗析器中,电极室和浓缩室合并为一个隔室。阴阳离子交换膜之间放上隔

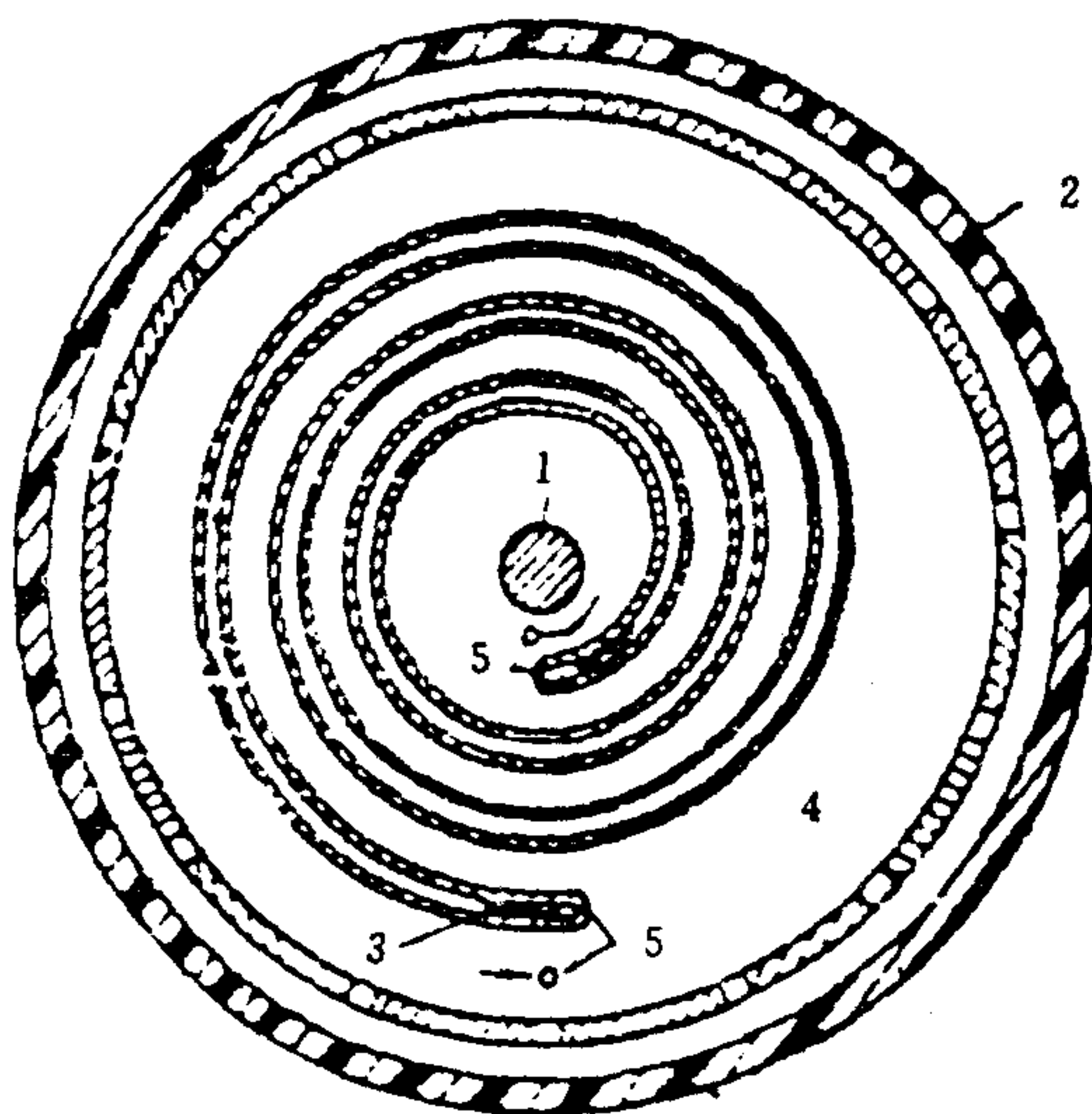


图 5-4 卷式电渗析器示意

1. 阳极; 2. 阴极; 3. 淡室进口; 4. 浓缩室; 5. 淡液进出管

板网。阴、阳离子交换膜之间密封的隔室为脱盐室。这种电渗析器结构的优点是能够使用像布匹那样长的离子交换膜,可以把膜组装成受厂商和用户都欢迎的箱式组件。这种组件随着液流由中心向壳体方向流动而不断脱盐,电流密度也是逐渐下降的。这种结构的主要缺点是螺旋膜堆难于密封。

二、电渗析器主要部件及其作用

电渗析器主要由电极、膜堆和锁紧件三部分构成。

膜堆是电渗析器的主体,它由若干个膜对组成。隔板和离子交换膜是电渗析器应用最多的部件。

1. 隔板

(1) 结构

隔板由隔板框和隔板网组成。隔板结构如图 5-5、图 5-6 所示,它包括进出水布水孔、密封周边、布水槽和网格四部分。

(2) 作用

1) 作为阴、阳离子交换膜的隔离物和支撑物;

-2)与离子交换膜一起构成液流通道,使其按规定方向流动,以形成浓水隔室与淡水隔室;

3)使液流分配趋于均匀,促进液流搅拌混合,减小浓度扩散层厚度,强化传质过程。因此,隔板(网)又叫湍流促进器;

4)隔板框与离子交换膜一起构成隔室的密封周边,保证隔室内液体不外漏。

(3)材料

通常,隔板由非导体和非吸湿材料制作,这类材料要有一定的弹性,才能保证有好的密封性能。同时,当膜堆压紧时,又不会使离子交换膜挤干。具备这种性能的隔板材料有:天然或合成橡胶、聚乙烯、聚氯乙烯和聚丙烯等。均相离子交换膜较薄,弹性差,以选配天然橡胶或合成橡胶隔板为宜。异相离子交换膜较厚,弹性好,通常搭配硬聚氯乙烯或聚丙烯等隔板。

(4)种类

隔板按液体流动方向是否沿流程变化可分为无回路隔板(图 5-5)和有回路隔板(图 5-6)两种。前者液流在流道上方向不变,后者则要改变若干次方向。有回路隔板流程长,水头损失大,流量小,适用于小产量的一次脱盐电渗析器;无回路隔板流程短而流道宽,水头损失小,适用于各种脱盐工艺流程。世界上这两种隔板均衡生产,美国的 Ionics 公司生产的电渗析器多属于有回路隔板,西欧和日本的产品多数是无回路隔板,我国则两者兼而有之。

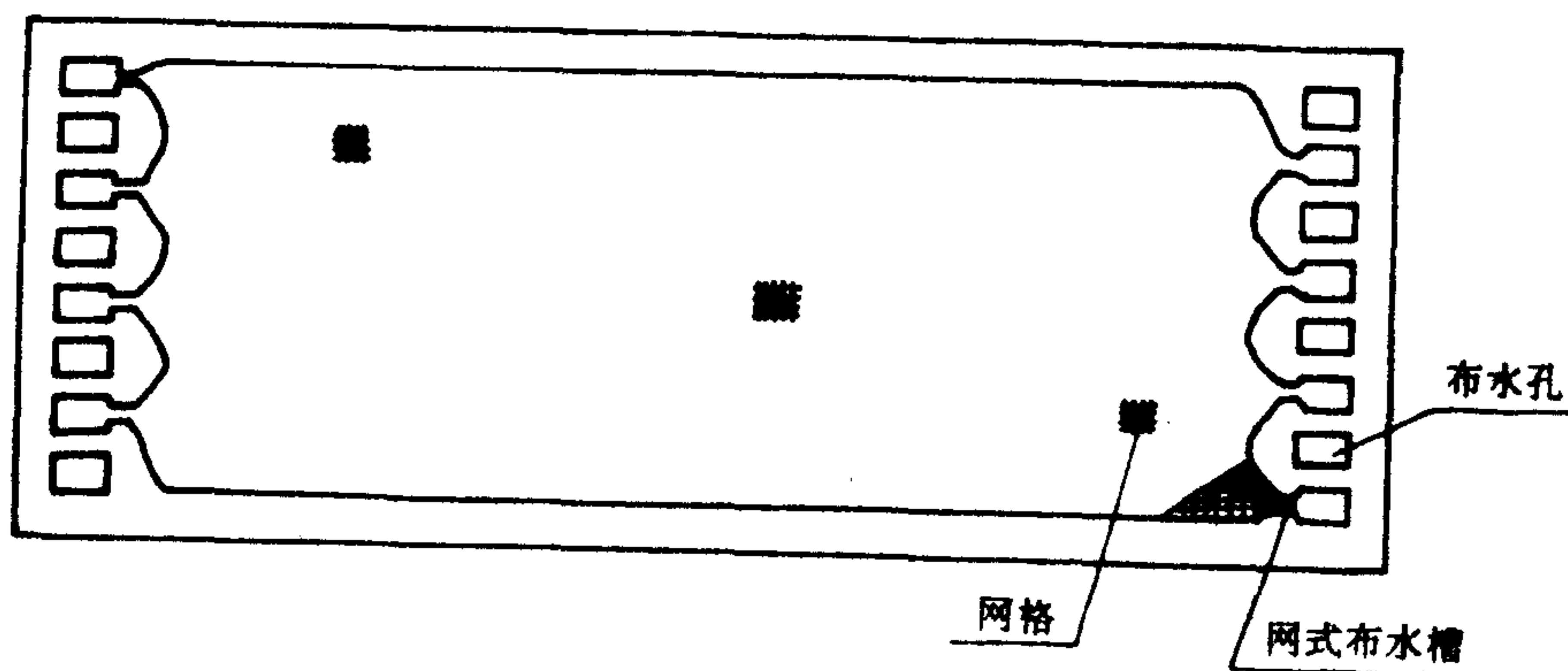


图 5-5 无回路隔板

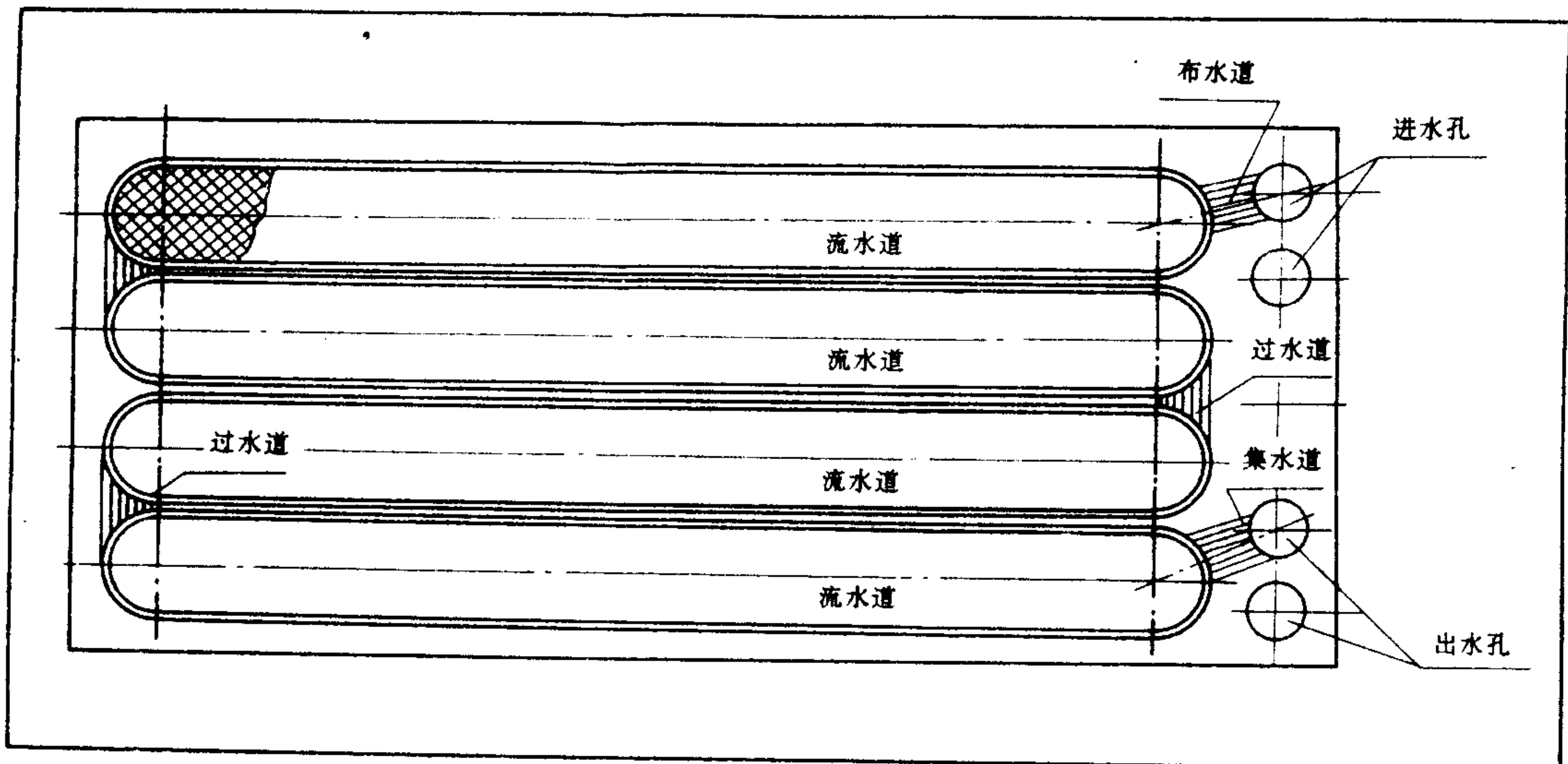


图 5-6 有回路隔板

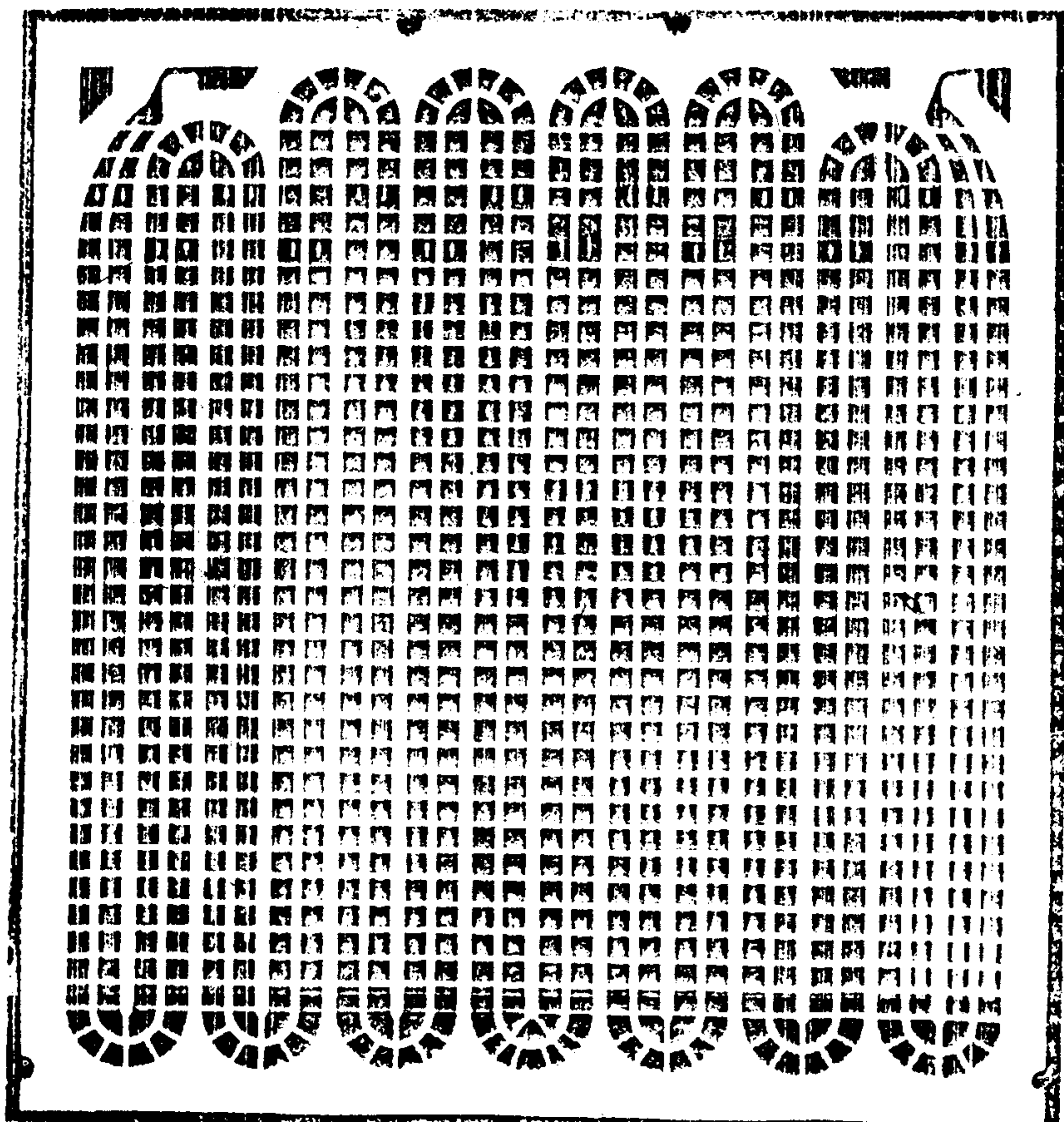


图 5-7 冲模式有回路隔板 (Ionics Inc.)

按隔板结构来说,又可分为框网一体化隔板和框、网分别加工然后组合的解体式隔板两种。冲模式隔板(见图 5-7)也是一种框网一体化隔板,它由两块互相错位的冲模孔格板重叠而成。这种隔板加工简便,尺寸稳定,不易变形,组装方便,但有效面积较小,电流屏蔽率较大。框网解体式隔板是将框、网分别加工成型,然后粘合成一体,可用电热粘合、粘合剂粘合等方法。

我国现有的隔板尺寸主要有 $800 \times 1600\text{mm}$, $400 \times 1600\text{mm}$, $400 \times 800\text{mm}$, $340 \times 640\text{mm}$, $200 \times 600\text{mm}$ 等几种规格,其与目前国内生产的离子交换膜尺寸相适应,使膜的裁剪利用率最大。

隔板厚度通常以 1mm 为划分界限。厚度大于 1mm 者称为厚隔板,如 1.5mm , 2mm 等;小于 1mm 者叫薄隔板,如 0.9mm , 0.75mm , 0.5mm 等。厚隔板液流搅拌混合效果较差,隔室电阻大,但对水流的阻力损失小,对水质预处理的要求低;薄隔板隔室电阻小,搅拌混合效果好,极限电流密度高,但水头损失大,对水质预处理的要求较严格。国外广泛使用薄隔板。目前我国普遍使用 1mm 左右的隔板,而 0.5mm 厚的薄隔板也有少量生产。

根据隔板在膜堆中的作用不同,在应用中常分称为浓水隔板,淡水隔板和改向隔板。脱盐电渗析器浓、淡水隔板实为一种隔板,只是在组装时让它们的布水槽互相错位而已。倒向隔板实际上也是浓水隔板或淡水隔板,只是缺少进水部位上的布水孔。电渗析器内浓、淡水水路系统倒向原理如图 5-8 所示。应用倒向隔板,可以把一台电渗析器组装成一级多段或多级多段。应用中有的倒向隔板制作得比浓、淡水隔板厚些。

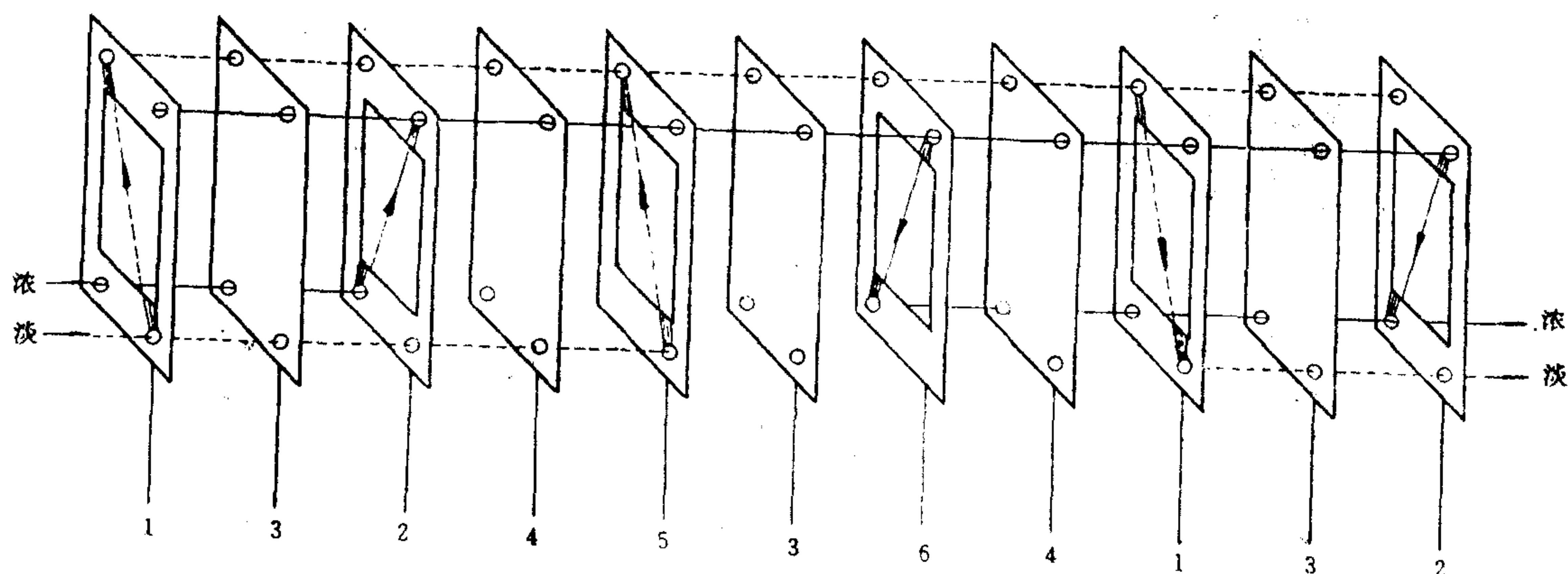


图 5-8 电渗析器内水流倒向示意图

1. 淡水隔板; 2. 浓水隔板; 3. 阳膜; 4. 阴膜;
5. 三孔淡水改向隔板; 6. 三孔浓水改向隔板

浓、淡水隔板的水流方向有并流、逆流和错流三种形式。

并流就是浓、淡水的水流方向平行且相同。这种水流形式的优点是,很容易在浓、淡水之间保持压力平衡。缺点是随着流程增加,淡水越来越淡,浓水越来越浓,因而它们之间浓差扩散增加,对脱盐不利。目前有回路和无回路隔板膜堆普遍采用这种水流形式。

逆流是指浓、淡水的水流方向平行且相反。由于它们的水流方向相反,致使浓、淡水之间产生压差,造成水流通道的变形或阻塞,不利于水流均匀分布,然而这种水流形式的浓差扩散

较前者小,对脱盐有利。这种水流形式的缺点很多,只有无回路短流程隔板膜堆才有时采用。

错流为浓、淡水室的水流方向互相垂直。这种水流形式的优点是:压差比逆流的小,膜两侧的浓差扩散也不如并流的大。它一般只宜于正方形无回路隔板膜堆使用。

(5)对隔板及其材质的要求

- 1)表面平整,厚度均一,框网匹配,网眼结构均匀,网眼尺寸适宜;
- 2)尺寸稳定,不变形,不易老化,具有一定弹性,便于密封;
- 3)隔板框绝缘性能好,不漏电;
- 4)通电面积大,约70%—80%,电阻小;
- 5)化学稳定性和耐热性能好;
- 6)使液流分布均匀,死域面积小,浓、淡液流不混淆;
- 7)对液流的搅拌作用强;

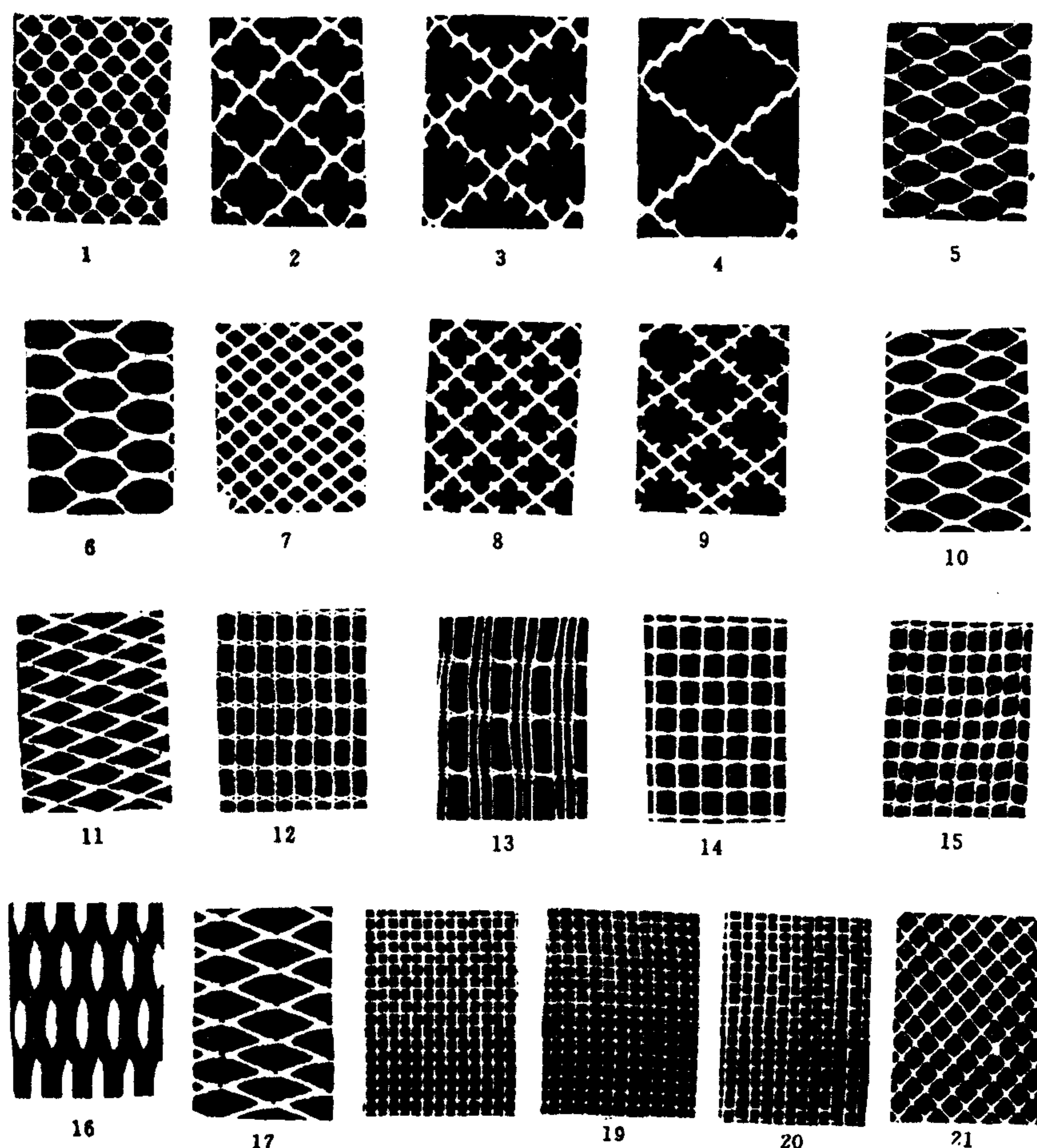


图 5-9 隔板网类型

- 1—4. 挤塑网,其网孔尺寸依次增大; 5. 挤塑网; 6. 挤塑网;
 7—9. 挤塑网,其网孔尺寸依次增大; 10. 挤塑网; 11. 挤塑网;
 12. 编织网; 13. 编织网; 14. 编织网; 15. 编织网; 16. 鱼鳞网;
 17. 鱼鳞网; 18. 编织网; 19. 编织网; 20. 编织网; 21. 日本挤塑网

8)通过液流的阻力损失小;

9)加工成型方便;

10)价格便宜。

(6)隔板网类型。

隔板网又叫湍流促进器,它能有效地减小浓度扩散层厚度。常用的网主要有四种类型:鱼鳞网、编织网、挤塑网和冲模网(见图 5-9)。

鱼鳞网用塑料板冲轧拉伸而成(见图 5-9 中 16,17)。在水力学上,这类网的水流阻力大,因此操作压力及动力耗电较高。然而它有较好的搅拌作用,可获得较高的极限电流密度。另外,这类网的棱角容易损伤离子交换膜。在编织网中,平织窗纱网由塑料丝以经纬编织而成(图 5-9 中 18—20),绞织网则以塑料丝绞织而成(图 5-9 中 12—15)。这类网单丝细,比较柔软,不易损伤膜,水流阻力比鱼鳞网小。若设计合理,其呈现出较高的极限电流密度与较小的膜屏蔽面积。但这类网容易收缩变形和脱丝,加工也较麻烦。由于编织方法不同,窗纱网的阻力比绞织网大。水流方向一般应与绞织丝方向一致。挤塑网通过模具注塑而成(图 5-9 中 1—11,21)。其成型简单,平整性好,不易变形,对膜无损伤作用,且水流阻力较小。若网眼设计得当,亦可获得较高的极限电流密度。冲模网由薄塑料板经模具冲制孔格形成,它和挤塑网一样,成型简单,不易变形,可避免损伤膜。其搅拌效果一般不如上述网好,而且电流屏蔽面积较大,但它的水流阻力小,因而操作压力和动力消耗低,适宜于较高流速下操作。

(7)布水槽类型

常用的布水槽形式有槽式、网式、启开式和通道式四种(图 5-10)。

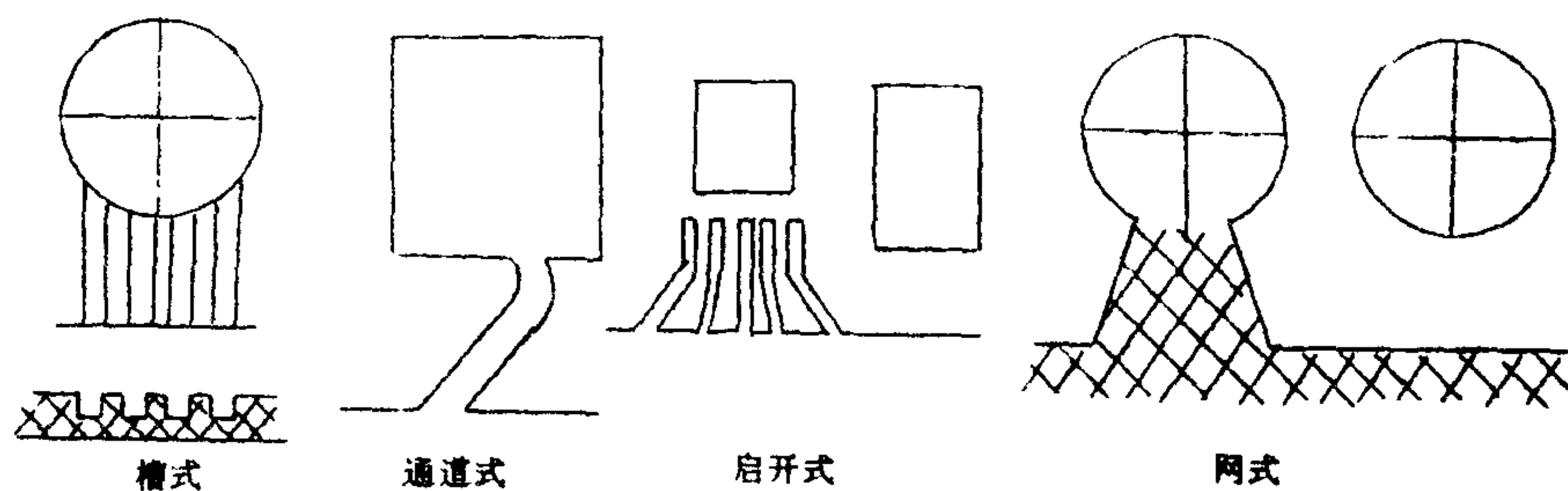


图 5-10 布水槽结构类型

布水槽结构对隔室水流分配的均匀性和水流压头损失起重要作用。一般说,布水槽阻力大些,布水均匀性较好,但容易被异物堵塞。

槽式布水槽加工容易,缺点是当膜堆锁紧力过甚或膜堆内受力不均时,离子交换膜容易塌陷在布水槽内(图 5-11),引起浓、淡水互漏。槽式布水槽较适宜于厚度 1.5mm 以上的隔板。

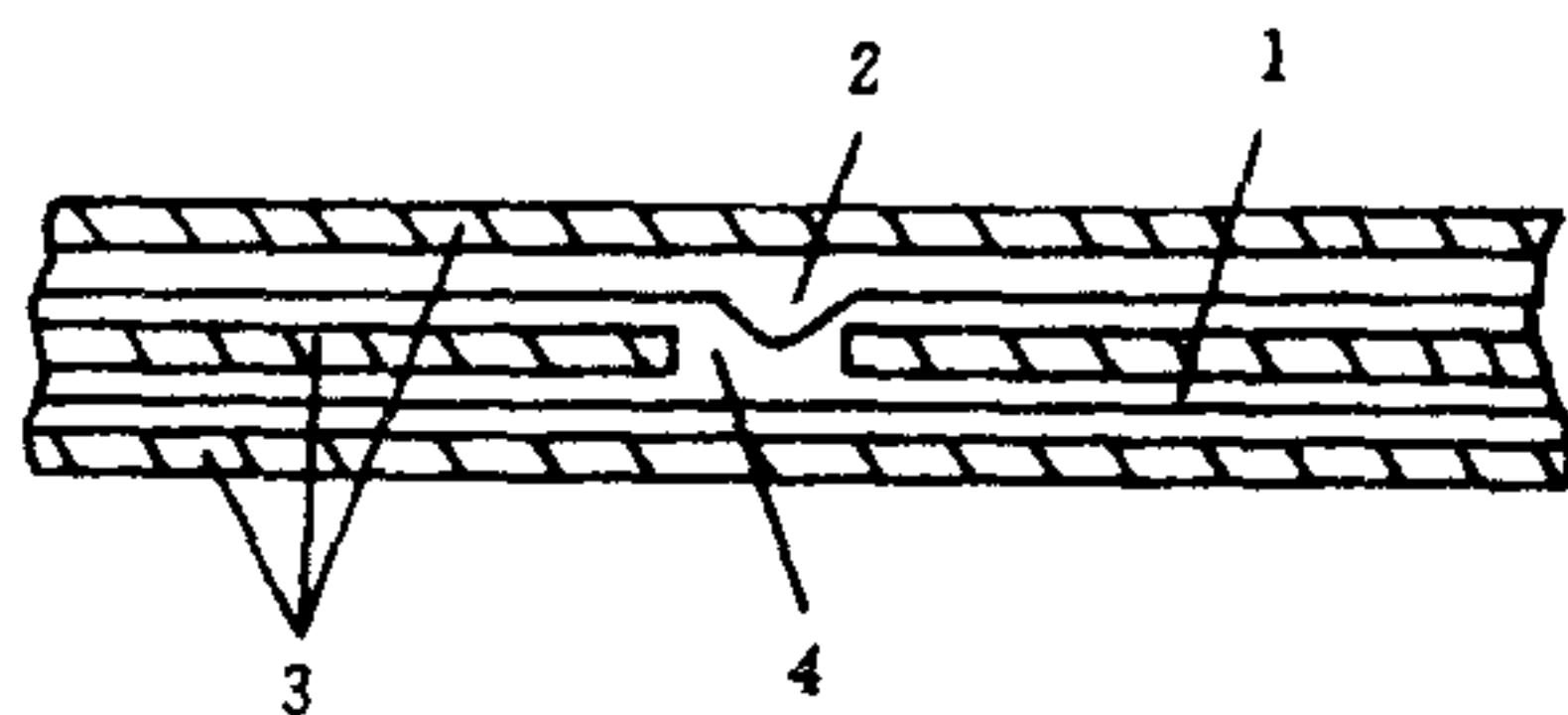


图 5-11 槽式布水槽膜塌陷示意

1. 膜; 2. 膜塌陷; 3. 隔板; 4. 布水槽

通道式布水槽具有加工简单的优点,多用于冲模式隔板。

启开式布水槽是一种冲轧式布水槽,加工极为简单,但膜的溶胀伸长易遮盖流水槽。组装时应注意肋条不被折断、移位和膜塌陷在布水槽内等问题。

网式布水槽可克服膜塌陷在布水槽内的缺点,加工也较方便。网框厚度要匹配,平整度要求高。

2. 锁紧件

电渗析器有两种锁紧方式:压机锁紧或螺杆锁紧。大型电渗析器用压机(一般为油压机)锁紧。这种锁紧方式装拆方便,容易对膜堆进行检查和更换部件。中、小型电渗析器多用螺杆锁紧。

锁紧板有钢板、铸铁板和玻璃钢板几种形式。其制作方法是:钢板加槽钢作筋,用电焊把它们焊牢;铸铁板由模型翻砂铸造;玻璃钢板通过热压模法成型。玻璃钢锁紧板的强度和钢板结构的差不多,但重量只有钢铁板的 $\frac{1}{4}$,而且有抗腐蚀不生锈的优点,值得推广。金属锁紧板必须涂漆防锈,以延长使用寿命。

双头螺杆和螺帽用合金钢加工。使用时,螺杆之非螺纹部分应预先涂刷防锈漆并套上绝缘材料做的套管(如聚乙烯、聚氯乙烯、橡皮管等),以利绝缘和防止生锈。

3. 配水板(框)

配水板的作用是引导浓、淡液流进、出膜堆。膜堆的进、出水内流道孔通过配水板与外管道连接在一起。配水板位于膜堆的两侧或一侧。配水板的内框可兼做电极框或保护框。一台电渗析器内一般有一对配水板,也可以有一块或多块配水板。配水板一般用硬质聚氯乙烯加工。

配水板有两种结构形式:直管式(图 5-12)和弯管式(图 5-13)。前者多用于小型电渗析器或长流程有回路电渗析器,这种配水板要求锁紧板上开孔,以便与外管道连接。后者一般用在大、中型无回路电渗析器中。

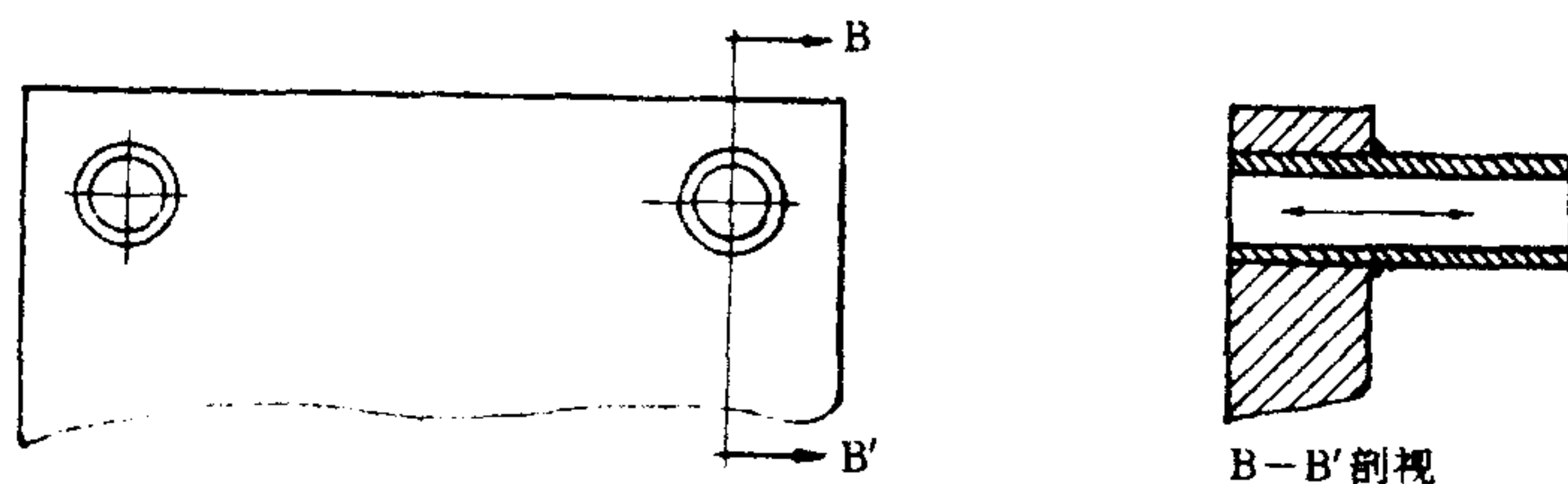


图 5-12 直管式配水板结构示意图

4. 保护框

保护框与离子交换膜一起构成保护室。

保护室(即缓冲室)介于极水室与膜堆之间,它有如下作用:

- ①平衡压力。当极室与膜堆压力不等时,它起缓冲作用。
- ②保护膜堆不受极室产物的影响,避免极水直接污染淡水,以利电渗析器的正常运行。

保护框一般与极框结构类似,并可兼做配水板,也可以选择厚隔板用作保护框。保护框

两侧均装抗氧化膜或阳膜。保护框与电极框一样,常用硬质聚氯乙烯板制造。

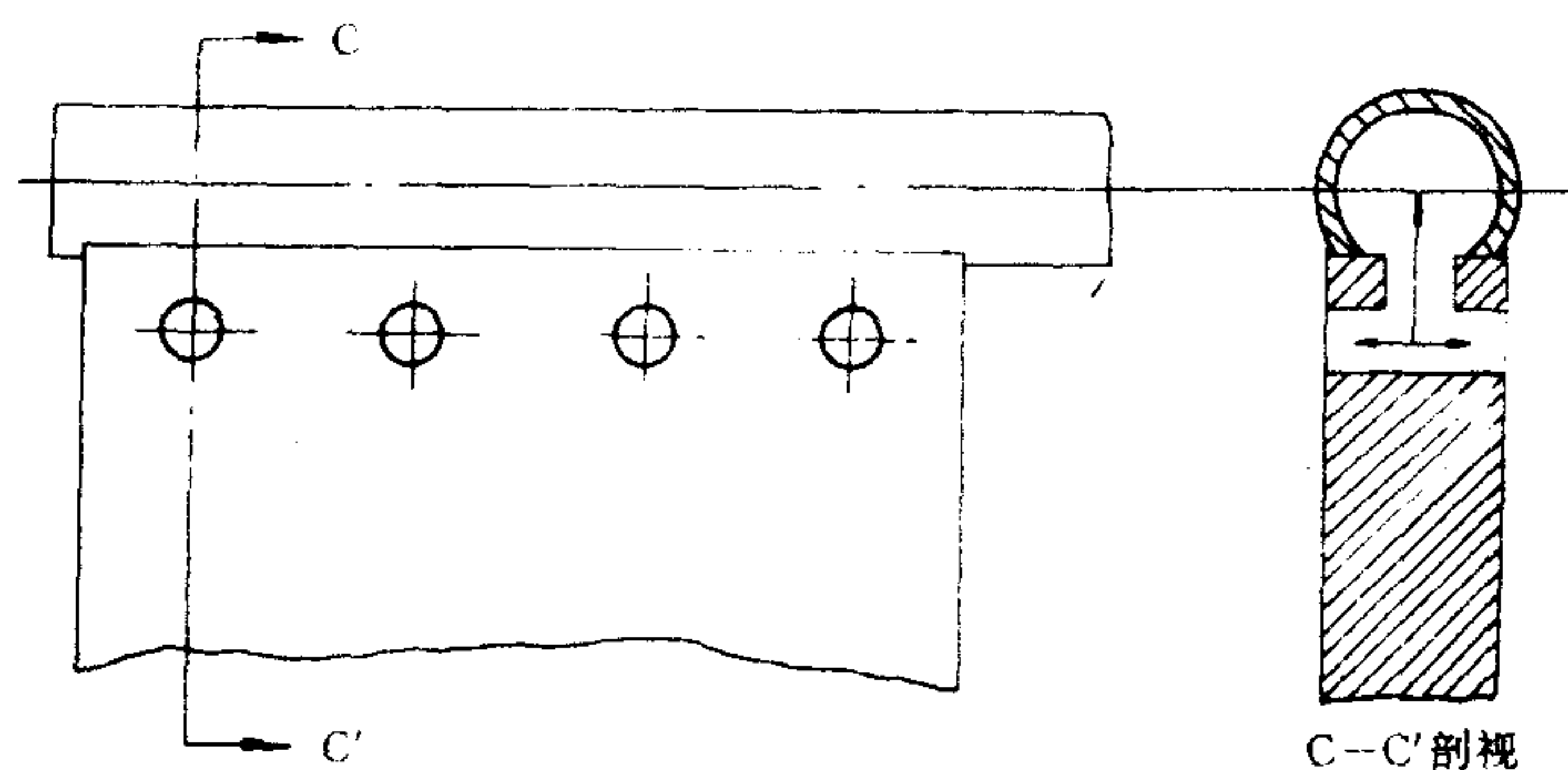


图 5-13 弯管式配水板结构示意图

并不是所有的电渗析器中都需要设置保护框,一般只在高电流密度操作的电渗析器中设置,如海水淡化器。设置保护框将额外消耗一部分电能。

5. 其他

电渗析器除上述部件外,还有多孔板和橡皮垫等。多孔板一般是在硬聚氯乙烯板上打孔制作。多孔板被安放在电极框和膜堆之间,支撑离子交换膜,对膜起保护作用。它的缺点是有较大的电流屏蔽作用。橡皮垫有厚橡皮垫和薄橡皮垫圈之别,均起密封和保护硬件作用。还需说明,多孔板主要用于立放的电渗析器,若用于平放的电渗析器会产生极室排气不良的现象,目前平放的电渗析器多用粗塑料网代替多孔板。

三、电渗析器结构应具备的条件

电渗析器性能的优劣直接影响电渗析装置的实际应用效果,因此实用电渗析器结构必须具备如下条件:

- ①密封性能好。电渗析器外部没有泄漏现象,内部浓、淡水不混流。
- ②绝缘性能好。电流短路现象得到抑制。漏电系数小,电流效率高。
- ③流道畅通不堵塞,极室和浓、淡室的脏物和气体容易排出。
- ④隔室间及其膜面上水流均匀分布,无死角,具有长期连续运转性能。
- ⑤直流耗电省,膜堆电阻小,非膜堆电压降所占比例小。
- ⑥水头损失小,动力耗电省。
- ⑦装拆方便,不容易出现故障,使用寿命长。
- ⑧操作方便,维修容易。
- ⑨机械强度高,尺寸稳定,耐化学腐蚀性能好,长期使用不易变形和老化。

第二节 电渗析器流体力学特性

一、流体力学基础

用电渗析器处理的物料均为液体。电渗析过程的操作涉及许多流体力学问题。

1. 流体静力学基本方程式

静止流体的压强常称为静压强,表示如下:

$$P = \frac{F}{A} \quad (5-1)$$

式中, P ——静压强(MPa);

F ——垂直于作用面积 A 上的压力(N);

A ——面积(m^2)。

现取图 5-14 中管截面 1—1 至截面 2—2 之间的流体柱进行分析。

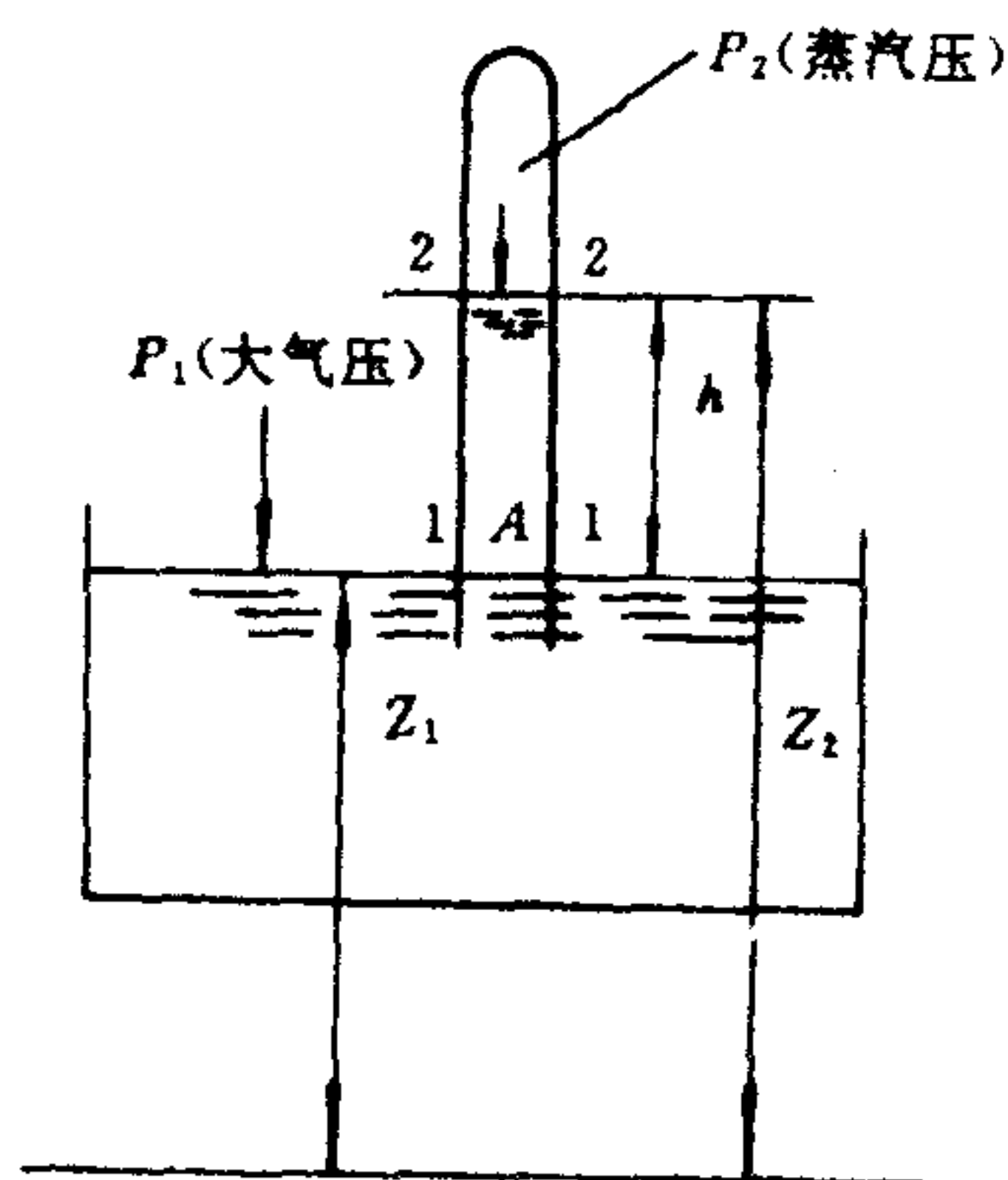


图 5-14 流体静压示意

因为管内截面积为 A , 液柱高为 h , 所以液柱体积为 $h \times A$, 其作用在截面 1—1 上的压力即为液柱本身的重量。因此

$$P_1 - P_2 = \frac{hA\gamma}{A} = h\gamma \quad (5-2)$$

$$\frac{P_1 - P_2}{\gamma} = h \quad (5-3)$$

上式表明, 流体柱压强为液柱高度 h 与其重度 $\gamma(\text{N}/\text{m}^3)$ 的乘积, 而与作用面积大小无关。由此可见压强还可以用相当的液柱高度表示。如果管内液体表面的蒸汽压可以忽略, 那么 $P_1/\gamma = h$ 。

因为 $h = Z_2 - Z_1$, 所以式(5-3)变为

$$\frac{P_1 - P_2}{\gamma} = Z_2 - Z_1$$

$$\frac{P_1}{\gamma} + Z_1 = \frac{P_2}{\gamma} + Z_2 \quad (5-4)$$

$$\text{即} \quad \frac{P}{\gamma} + Z = \text{常数} \quad (5-5)$$

式(5-5)为流体静力学基本方程式。式中 Z_1, Z_2 为截面 1—1 和 2—2 距基准面的高度(m), 称为位头; P_1, P_2 为截面 1—1 和 2—2 的静压强(N/m^2); $\frac{P_1}{\gamma}, \frac{P_2}{\gamma}$ 为静压头(m)。

上式说明: ①对于同一基准面, 静止流体内部任一点的位头与静压头之和为一常数; ②在互相连通的同一流体内, 其同一水平面上各点的静压强必相等; ③当某一点的静压头改变时, 则其他任意点的静压头也将有同样的改变。

2. 流体流动的连续性方程式

当流道内的流体作稳定流动时, 则经过流道任意截面的流体量应符合质量守恒定律, 如图 5-15 所示。

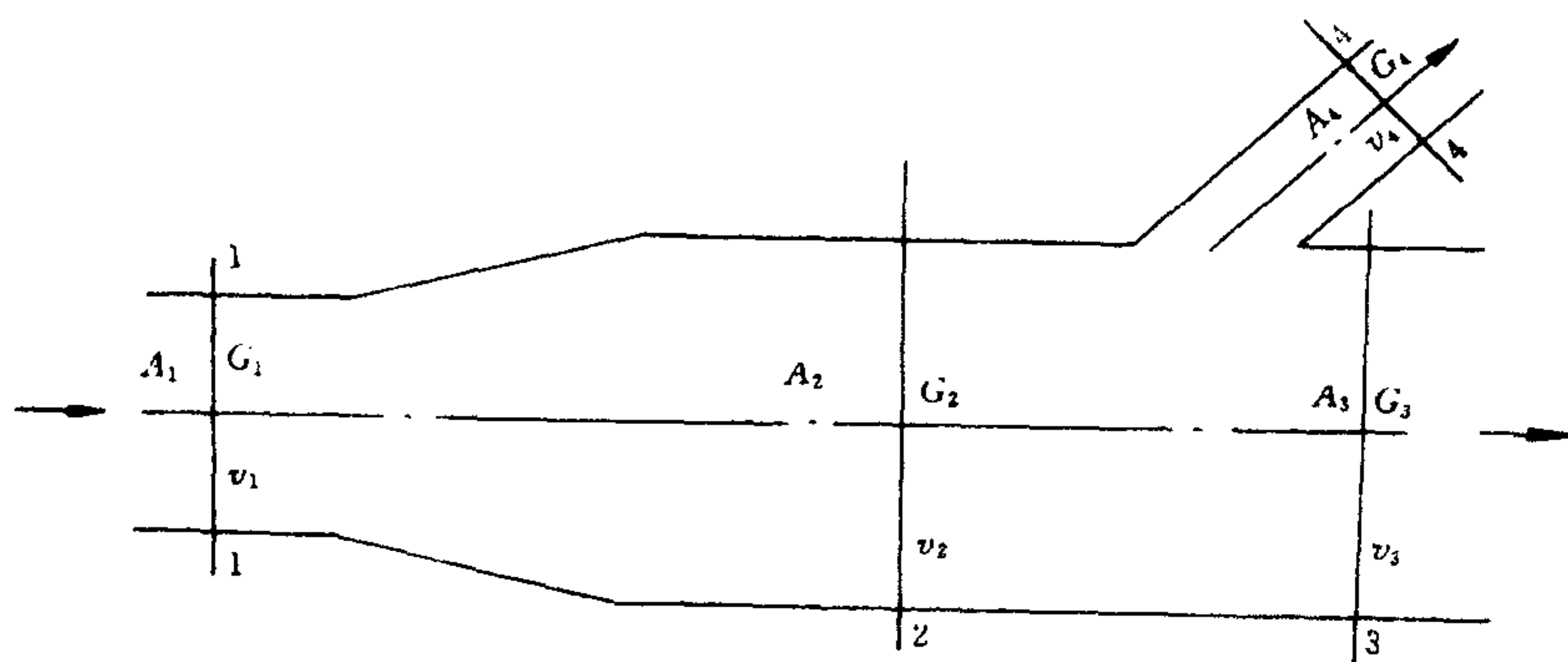


图 5-15 流体在流道内的连续性流动

$$G_1 = G_2 = G_3 + G_4 = \text{常数} \quad (5-6)$$

或

$$A_1 v_1 \rho_1 = A_2 v_2 \rho_2 = A_3 v_3 \rho_3 + A_4 v_4 \rho_4 = \text{常数} \quad (5-7)$$

式中, G 为质量流率(kg/s), 它和体积流量 $Q(\text{m}^3/\text{s})$ 的关系为 $G = \rho Q$; A 为截面积(m^2); v 为流速(m/s); ρ 为密度(kg/m^3)。上两式叫做流体运动的连续性方程式。

对于液体, 因其不可压缩, 即密度不变, 所以其体积流量不变:

$$A_1 v_1 = A_2 v_2 = A_3 v_3 + A_4 v_4 = \text{常数} \quad (5-8)$$

3. 流体动力学基本方程式

运动流体具有能量, 而且不同形式的能量之间能互相转换。对于稳定流体流动, 其所具有的机械能包括位能、动能和压强能。

现对图 5-16 所示的一段管道进行分析。

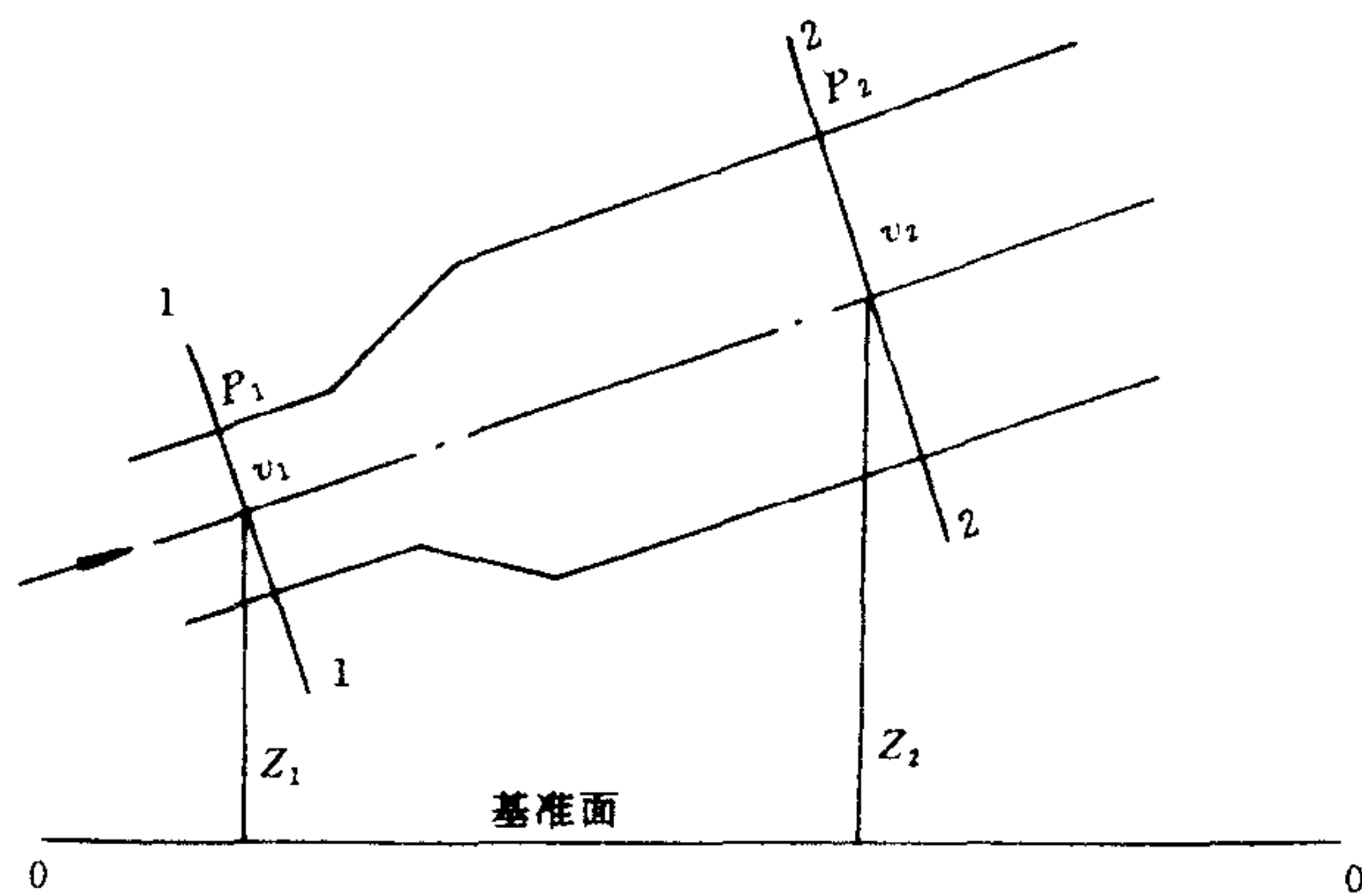


图 5-16 液体在管道内的运动分析

流体在截面 1—1 上具有的位能是流体在地球引力作用下因离开基准面 0—0 到达高度 Z_1 而具有的能量,对于 1kg 的流体,则具有位能为 Z_1 (kg · m/kg 或米流体柱)。

流体以流速 v_1 通过截面 1—1 时,对质量为 m_1 的 1kg 流体来说,其具有的动能按下式计算:

$$\frac{\frac{1}{2}m_1v_1^2}{m_1g} = \frac{v_1^2}{2g}$$

动能 $v_1^2/2g$ 和位能 Z_1 有同样单位(米流体柱)。

压强能是指流体因有一定的静压强而具有的能量。截面 1—1 上压强为 P_1 的每千克流体所具有的压强能为 P_1/γ (米流体柱)。

于是每千克流体在截面 1—1 上所具有的总机械能(总能头)为:

$$E_1 = Z_1 + \frac{P_1}{\gamma} + \frac{v_1^2}{2g}$$

同理可列出截面 2—2 处每千克流体的总机械能为:

$$E_2 = Z_2 + \frac{P_2}{\gamma} + \frac{v_2^2}{2g}$$

根据能量守恒定律,流体在截面 1—1 处的总机械能必定等于截面 2—2 处的总机械能。
即

$$E_1 = E_2$$

$$Z_1 + \frac{P_1}{\gamma} + \frac{v_1^2}{2g} = Z_2 + \frac{P_2}{\gamma} + \frac{v_2^2}{2g} = \text{常数} \quad (5-9)$$

式(5-9)即流体动力学基本方程式,又称为伯努利方程。

由于流体从截面 1—1 到截面 2—2 流动过程中要损失能量,这部分能量消耗于克服流

体的摩擦阻力而转化为热能,因此,上式变为:

$$E_1 = E_2 + h_L$$

$$Z_1 + \frac{P_1}{\gamma} + \frac{v_1^2}{2g} = Z_2 + \frac{P_2}{\gamma} + \frac{v_2^2}{2g} + h_L \quad (5-10)$$

上两式中, E ——总能头(m);

h_L ——阻力损失(m);

Z ——位头(m);

$\frac{P}{\gamma}$ ——静压头(m);

$\frac{v^2}{2g}$ ——动压头(m);

g ——重力加速度(9.81m/s^2)。

上式表明流体运动时的内在规律:总能量守恒,而且各种能量之间可以互相转换。

如果截面 2—2 高于截面 1—1,要使液体从低处流到高处,必须通过机械输入能量 h_m 以补偿能头差($E_2 - E_1$)并克服摩擦损失 h_L ,因此

$$E_1 + h_m = E_2 + h_L \quad (5-11)$$

4. 流体的流动型态

流体在导管内的流动型态基本上有两大类型:层流和湍流。

层流又称滞流。如图 5-17 所示,其特点是,液流质点系以互不混杂的形态平行运动。即可把液流看成是一层层平行于管壁的薄层,各以不同速度向前滑行。稳态流动时,导管截面流体的速度呈抛物线形分布。对于圆管内的流体层流,平均流速为管中心最大流速的 $\frac{1}{2}$ 。而平行板间的层流,则平均流速为最大流速的 $\frac{2}{3}$ 。

湍流又称紊流,如图 5-17 所示,其特点是,流体质点不再是有规则地层层向前流动,而是杂乱无章地向前后左右运动,但总的或平均的流动方向还是向前的,在此情况下,速度分布趋于平坦,圆管内流体的平均流速约为最大流速的 0.8 倍。湍动程度愈烈,平均流速愈大。即使是这种情况,靠近管壁处的流体程度还是很小的,就是说,无论流体主体的湍动程度如何剧烈,靠近管壁处总是保持着一薄层的层流,这一薄层的层流称为层流底层。

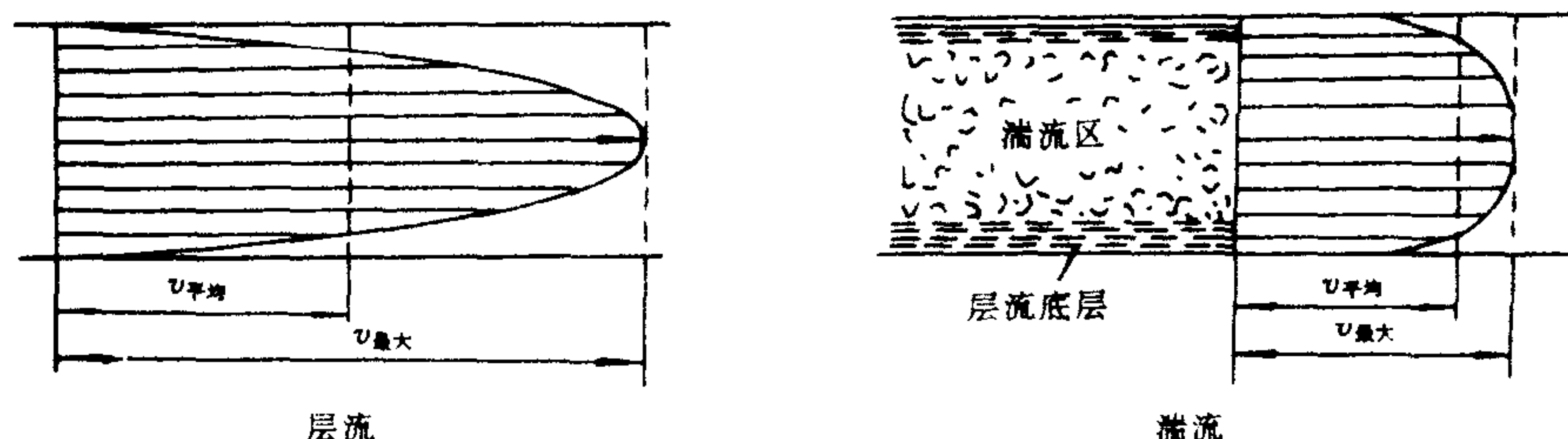


图 5-17 层流和湍流的速度分布

层流和湍流是两种本质不同的流动型态,它们之间的相互转变是一个由量变到质变的

过程。人们经过大量的实验研究发现决定流动型态转变的因素有流速、管径和物性。雷诺数可以作为判别流动型态的依据：

$$\text{Re} = \frac{Dv\gamma}{\mu g} = \frac{Dv\rho}{\mu} = \frac{Dv}{\nu} \quad (5-12)$$

式中, Re——雷诺数；

D ——管径；

v ——平均流速；

γ ——重度；

μ ——粘度；

g ——重力加速度；

ρ ——流体密度；

ν ——运动粘度。

因为雷诺数是无量纲数,故式(5-12)中各个量的单位必须统一。

由实验可以求得流体在不同几何形状管道中运动的临界雷诺数值,对于圆形直管,由层流变为稳定湍流的临界雷诺数(上界) $\text{Re} = 10\,000$;由湍流变为层流的临界雷诺数(下界) $\text{Re} = 2\,300$;当 $2\,300 < \text{Re} < 10\,000$ 时,流体的流动型态可能处于层流也可能处于湍流状态,称为过渡流态。

对于非圆导管,直径 D 必须以当量直径 D_e 代替。确定非圆截面的当量直径,一般采用如下方法。

首先求出水力半径 r_s 。

$$r_s = \frac{A}{S_w} \quad (5-13)$$

式中, r_s ——水力半径；

A ——横截面积；

S_w ——浸润周边。

对于圆管,水力半径为

$$r_s = \frac{\pi(D/2)^2}{\pi D} = \frac{1}{4}D$$

或

$$D = 4r_s \quad (5-14)$$

因此,对于非圆截面流道,就取水力半径的 4 倍作为圆管直径,称为当量直径 D_e ,即

$$D_e = 4r_s = 4 \frac{A}{S_w} \quad (5-15)$$

5. 流体阻力计算公式

流体阻力是流体在流动过程中发生的。由于流体的粘滞性,当流体流动时,一部分能量即消耗于克服摩擦阻力中。式(5-10)中的 h_L 是两种阻力损失的叠加,即

$$h_L = \sum h_f + \sum h_c \quad (5-16)$$

式中, h_f 为均匀流道内的沿程阻力损失(m); h_c 为局部阻力损失(m)。

由于均匀流道内的水流速度恒定, 因此由式(5-10)得沿程阻力损失 h_f 为

$$h_f = \left(Z_1 + \frac{P_1}{\gamma} \right) - \left(Z_2 + \frac{P_2}{\gamma} \right) \quad (5-17)$$

利用式(5-17)可直接测量 h_f 。

研究表明, 沿程阻力损失是管径、管长、摩擦系数、流速等的函数, 它们之间有如下关系:

$$h_f = \lambda \frac{Lv^2}{2gD_e} \quad (5-18)$$

式中, L ——流体流经的直管长度(m);

D_e ——当量直径(m);

λ ——摩擦系数;

g ——重力加速度(9.81m/s²)。

式(5-18)称为均质流达西-韦斯巴赫公式。它适用于一切均质量流, 不论它是层流或湍流、圆管流或非圆管流等。

应用上式时, 管长、管径、流速都比较容易测定。关键是如何确定 λ , λ 的具体数值一般通过试验方法来确定, λ 一经确定, 沿程水头损失即可求得。

λ 是雷诺数、流动型态、管壁粗糙度(Δ 为壁面绝对粗糙度, $\frac{\Delta}{D_e}$ 为相对粗糙度)的函数, 可表示为

$$\lambda = \frac{A}{Re^n} \quad (5-19)$$

式中, A 为系数, n 为指数。当圆管内流体运动呈层流时, $n=1$, $\lambda = \frac{64}{Re}$, λ 与粗糙度无关, 这是一个特殊情况。对于湍流, 如果在阻力平方区, 则 λ 只是粗糙度的函数, 而与雷诺数无关, 这又是一个特殊情况。人们通过大量实验, 绘制了一些类型管道的 λ - Re 关系图。

局部阻力损失是由于流道几何形状变化所致。流道形状变化使速度分布变化, 以致产生旋涡, 结果阻力损失显著增加。因此, 局部阻力可以认为是一种“形体阻力”。工程上将各种局部阻力折算成相当于一定长度直管的沿程阻力, 然后用下式进行计算:

$$h_c = \lambda \frac{L}{D_e} \frac{v^2}{2g} \quad (5-20)$$

式中, L 为折算后的局部阻力当量长度。各种类型的局部阻力当量长度可从有关资料上查出。

对于一般管路系统, 其水头损失可用下式估算:

$$h_L = kh_u L \quad (5-21)$$

式中, k 为系数, $k=1.3-1.5$; h_u 为单位长度管路沿程阻力, 其值可从有关管材水力计算图表中查得。

二、隔室内流体动力学特性

实用电渗析器隔室流道基本上属于平行板间狭缝型流道,流体在这类流道内的流动可以看成是两维流流动。判别流动型态的雷诺数有如下形式:

$$\text{Re}' = \frac{dv_0}{v} \quad (5-22)$$

式中, d ——隔板厚度(cm);

v_0 ——表观平均流速(cm/s);

v ——运动粘度(cm^2/s)。

在电渗析过程中,流体在隔室内的流动型态,取决于雷诺数和流道结构。流道结构不同,临界雷诺数则不同。流动型态不同,滞流层的厚度也不同。由于液体粘滞性,在隔室流道内的近壁(溶液-膜界面)形成了边界层。图5-18表征无网流道层流入口段边界层的发展过程。

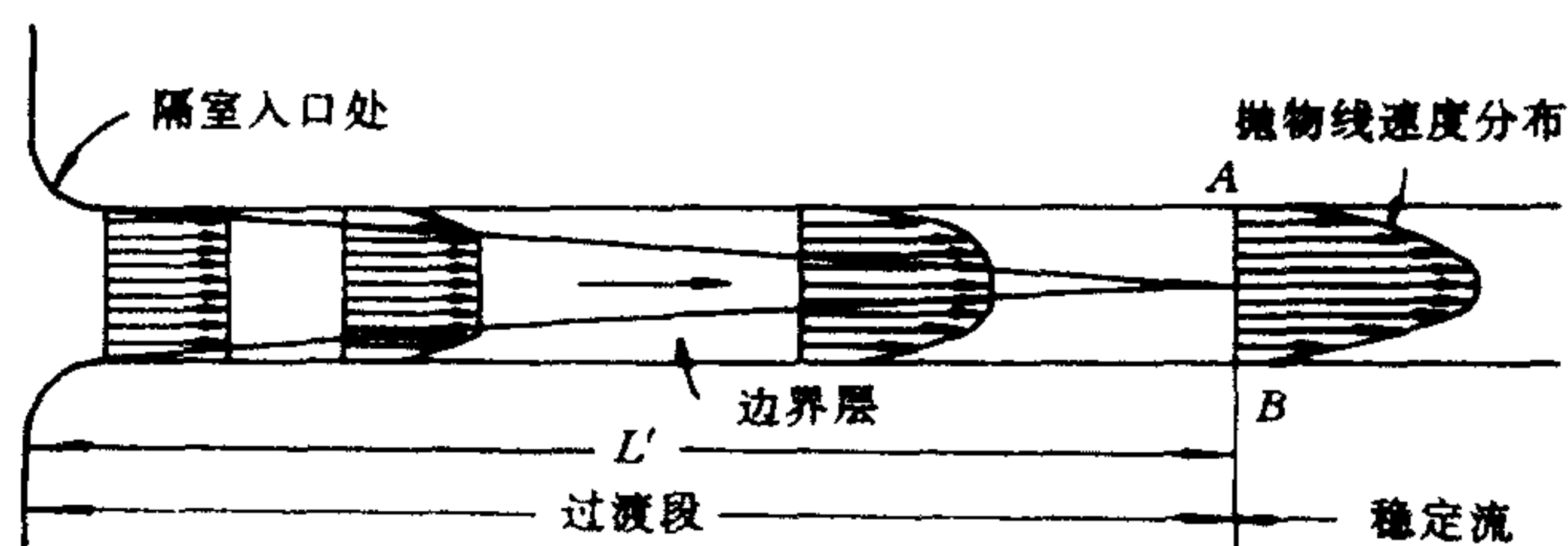


图 5-18 层流流动时,隔室进口段附近的速度分布侧形

程,超越过渡段 L' 后,边界层即充满整个隔室。这时,边界层厚度为隔室厚度的一半。实验求出,水(25°C)在无网流道内由层流转变为湍流的临界雷诺数为 1000,水在常温下的运动粘度为 0.893×10^{-2} 。按目前广泛采用的隔板(厚度 $d=0.09\text{cm}$)考虑,其临界流速为:

$$v_0 = \frac{\text{Re}' v}{d} = \frac{1000 \times 0.893 \times 10^{-2}}{0.09} = 99.2(\text{cm/s})$$

显然这一流速对于实际电渗析器是不可能承受的。也就是说,当流速小于 1m/s 时,层流边界厚度为 0.09cm 。

对于有网隔室,情况则截然不同。由于这类网(鱼鳞网、编织网和挤塑网等)属非良绕体,因此,叙述液体在有网隔室内的流动特性,得从边界层分离现象说起。

图 5-19a 表征原均匀流流经编织网网丝(圆柱体)时流型变化的情况。现取正对网丝圆心的一条流线来分析。因沿此流线前进的液体质点逐渐减速,质点与网丝的间距越少,其流速越小。所以,根据公式(5-9),流速减小,则压力增大。在网丝表面某点 P,流速减至零,质点停滞不前,动能全部转变为压能,压力达到最大。P 点叫做停滞点。但因液体本身不可压缩,继续流来的液体质点,便在 P 点的压力作用下,将部分压能转化为动能,改变流向,沿网丝的两侧流去。

为便于问题的进一步分析,把图 5-19a 放大并描绘成图 5-19b。图中表明了边界层的发展过程及其流速分布曲线的变化趋势。在边界层内,流速变化的梯度很大,摩擦阻力显著。在

网丝的前半部,即由 P 到 C 点,网丝的形状迫使液流收缩,压强梯度与液流方向一致,液流处于加速减压状态。边界层内液流为克服摩擦所消耗的能量出自于压能,同时还有一部分压能转化为动能。由于动能沿程增加,因此边界层不会迅速扩大。过 C 点后却相反,网丝的形状促使液流扩散,压强梯度与流向相反,液流处于减速加压状态,动能转化为压能,动能沿程减小。这时边界层内液流克服摩擦所消耗的能量只能取自于动能,因而加快了减速进程,边界层则迅速扩大。到了 D 点,动能减至零,出现了新的停滞点。过 D 点后,再没有动能可以转化为压能。根据前述原理,继续流来的液体便在 D 点改向,离开网丝边界流去,引起了边界层的分离。D 点叫做分离点。分离点的位置随液流状态而变。网丝形状和表面粗糙度不同,其分离点的位置也不同。在分离点 D 之后,网丝壁面附近的流体出现倒流。这种脱离了边壁的流体如同一束射流,进入主体流内,沿程则产生涡流。如果网丝之间的距离适度,就会在很小的雷诺数下发生流动型态的转化(表 5-1),大大减小滞流层的厚度。

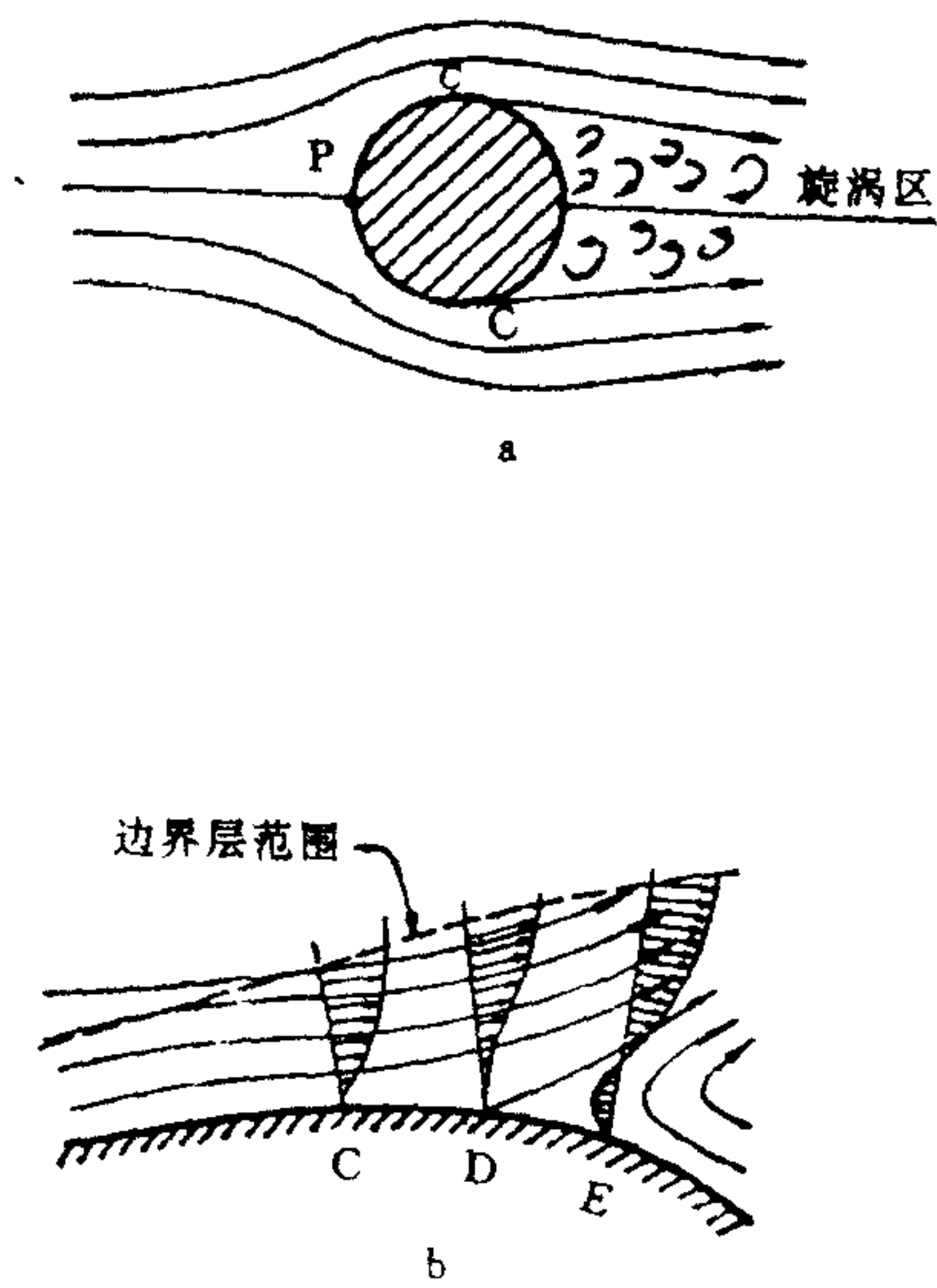


图 5-19 边界层分离示意

表 5-1 隔板框内填加的几种类型网的临界雷诺数(由层流转变为过渡流)

网 类 型 参 数 值	无网	挤塑网 1#	窗纱网 18#	绞织网 12#	绞织网 14#	鱼鳞网 16#	12# 网 双层	14# 网 双层
$d(\text{mm})$	0.90	1.13	0.56	0.80	0.45	1.00	1.71	0.93
$\Delta x(\text{mm})$		3.0	1.6	2.9	3.1	3.4		
$e(\%)$	100	80	82.5	88	86.5	82.8	88.5	87
网眼形状		菱 形	正 方 形	矩 形	矩 形	六 角 形		
Re'	1000	29	18.1	33.3	17.1	24.3	29.6	14.7
$v_0(\text{cm/s})$	99.2	2.9	2.9	4.2	3.9	2.2	1.6	1.4
λ'/λ_0	1	8				21		6

* : d —适宜框网厚度配比下的隔板厚度; Δx —网丝在液流方向上的间距;

e —网孔隙度; v_0 —表观流速; λ_0 和 λ —分别为无网和有网隔室内的摩擦系数。

如图 5-20 所示,在 0.09cm 厚的隔板框内填以单丝丝径为 0.025cm 的双层绞织网,假

设在与流向垂直的方向上边界分离的旋涡范围等于丝径尺寸,那么层流底层的厚度为0.01cm,仅为无网隔室层流边界层厚度的 $\frac{1}{9}$ 。

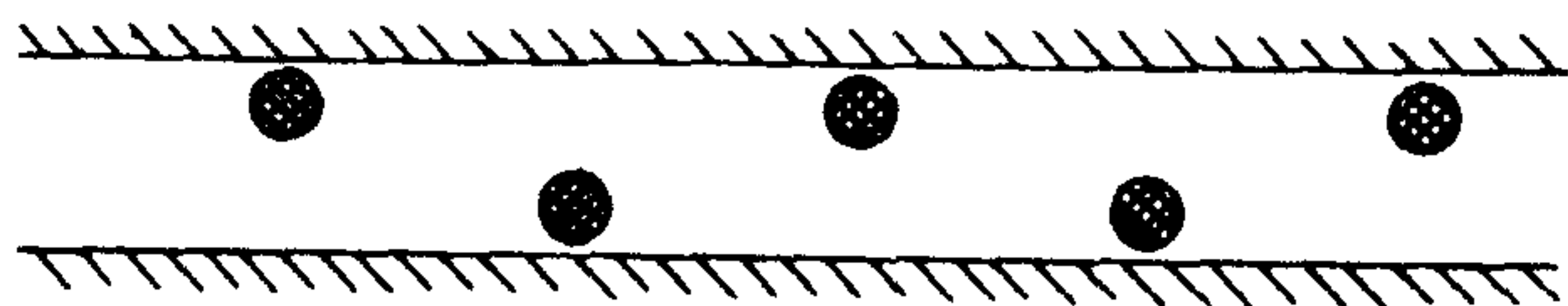


图 5-20 填以双层绞织网的隔室剖面

在上一章中,我们叙述了电渗析过程中的浓度扩散层概念。事实上,流体动力学上的滞流层与电渗析过程的浓度扩散层是两个不同的概念,但两者之间又有密切的联系。流体动力学滞流层与运动粘度 ν 相关, ν 的数量级为 $1 \times 10^{-2} \text{cm}^2/\text{s}$;而浓度扩散层与电解质的扩散系数 D 相关, D 的数量为 $1 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$,因此,浓度扩散层厚度比滞流层厚度小得多。Levich^[3]认为,层流时后者是前者的10倍,湍流时则为4—5倍。这样在电渗析过程中,网丝边界层的分离,就能大大地减小浓度扩散层的厚度,强化传质过程。

下面我们讨论电渗析器隔室的阻力损失问题。

液体在有网隔室内流动,除遇到类似于无网隔室的摩擦阻力外,还遇到形体阻力。这两个力合称为绕流阻力。

因为并联隔室的膜面是平行的,隔网结构又是均匀的,所以可把有网或无网隔室当作均匀流道处理。

电渗析器有网隔室均匀流道的水头损失可从式(5-18),(5-19)和(5-22)推出:

$$\begin{aligned}
 h_f &= \frac{A}{\text{Re}^n} \frac{L}{D_e} \frac{v^2}{2g} = \frac{A}{\left(\frac{D_e v}{\nu}\right)^n} \frac{L}{D_e} \frac{v^2}{2g} \\
 &= \frac{A}{\text{Re}'^n \left(\frac{D_e}{d}\right)^{n+1} (\varepsilon \cos \alpha)^{2-n}} \frac{L}{d} \frac{v_0^2}{2g} \\
 &= \frac{A'}{\text{Re}'^n} \frac{L}{d} \frac{v_0^2}{2g} \\
 &= \lambda' \frac{L}{d} \frac{v_0^2}{2g} \quad (5-23)
 \end{aligned}$$

式中, v_0 ——有网隔室的表观平均流速, $v_0 = v \varepsilon \cos \alpha$,其中 ε 为网孔隙度, v 为实际流速, α 为实际与表观流向间的夹角;

A ——网特征系数;

λ ——有网隔室摩擦系数;

$\left(\frac{D_e}{d}\right)$ ——网无量纲特征尺寸;

n ——与水流状态有关的流速指数。

上式用于无网隔室时,以 λ_0 代替 λ' 即可。

式(5-23)表明,流体流经非良绕体时,与无网隔室内的流动不同,摩擦系数是雷诺数和

隔网特征尺寸(孔隙度、流动方向、网眼尺寸、网眼几何形状、网丝直径、网层结构)的函数。显然 λ' 值比 λ_0 值大得多,网结构不同, λ' 值也不同(表 5-1)。

对于确定的隔室流道而言, L 和 d 都是定值,因此由式(5-23)可得

$$h_f = \frac{A'}{\left(\frac{dv_0}{v}\right)^n} \frac{L}{d} \frac{v_0^2}{2g}$$

$$= \left(\frac{A' v^n L}{2gd^{n+1}}\right) v_0^{2-n}$$

令 $n' = 2 - n, k = \frac{A' v^n L}{2gd^{n+1}}$

则上式变为

$$h_f = k v_0^{n'} \quad (5-24)$$

显然,无网(0[#])和有网(1[#] 和 16[#])隔室的 $\lg h_f - \lg v_0$ 曲线(见图 5-21)有明显区别。随流速增加,前者由层流($n' = 1$)转变为湍流($n' > 1.75$),几乎没有过渡段;后者则有明显的三段(层流、过渡流和湍流),而且过渡段范围相当长。就图 5-9 展示的各类网而言,其过渡段的流速指数范围为 $n' = 1.2 - 1.6$ 。在相同流速下,有网隔室的水头损失比无网的要大得多。例如有网隔室 16[#] 和 1[#] 与无网隔室相比,其水头损失几乎分别相差一个数量级,足见形体阻力之大,所以在有网隔室的绕流阻力中,形体阻力是主要的。然而在同样的水头损失下,有网隔室比无网隔室容易偏离层流状态。因此,隔室内填充网既有利于强化传质过程又能节省能量消耗。

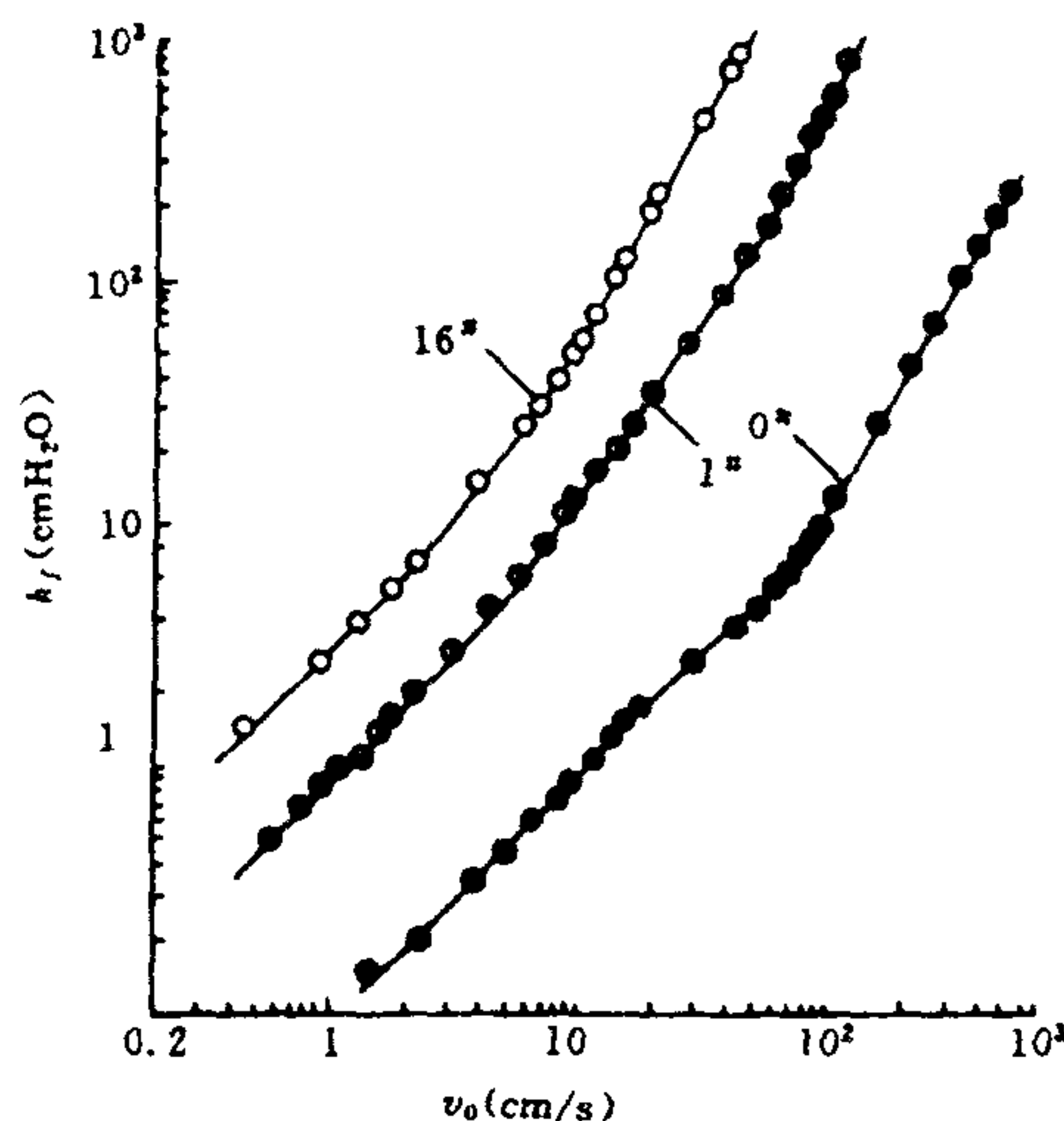


图 5-21 水头损失与流速关系^[4]

流体湍动程度的加剧,具有两重性,即有导致流体阻力损失增大的不利一面(见表 5-2),还有强化传质过程的有利一面。我们的任务就是认识事物运动的内在规律,努力创造条件,以便取得节省动力强化过程的良好效果。

表 5-2 几种类型隔网不同流速下的压头损失比较

网 类 型 v_0 (cm/s)	无网	挤塑网 1#	窗纱网 18#	绞织网 12#	绞织网 14#	鱼鳞网 16#	12# 网 双层	14# 网 双层
5	0.001	0.031	0.075	0.018	0.081	0.131	0.021	0.034
10	0.002	0.081	0.181	0.044	0.188	0.375	0.059	0.081
15	0.004	0.144	0.300	0.088	0.306	0.750	0.106	0.144
20	0.006	0.206	0.419	0.156	0.438	1.250	0.169	0.200

* h_f/L 是每米流程的压降(在有机玻璃模型中测出)。

隔室内放置网,一方面增加了固相与液相间的接触面积,因而增加了壁面的摩擦阻力;另一方面,由于网丝会引起流体的旋涡运动,存在着形体阻力,因此同流速下流体在有网流道内运动所受的阻力比无网流道要大得多。在电性上,隔网属于绝缘体,隔室内放置网,使它增加了交流电阻。膜对的交流电阻系膜电阻、溶液电阻和网电阻之和,而直流电阻则还应加上扩散层电阻。在电渗析过程中,减小扩散层(主要是淡室扩散层)电阻具有重要意义,因为它占膜对总电阻的很大比例,特别是接近和发生浓度极化时,它约占总电阻的百分之九十。扩散层电阻主要受流体动力学条件的约束。如果电渗析器在很低的流速下操作,隔室内流体的流动处于层流状态,那么网就起不到湍流促进器的作用,不能有效地强化传质过程,相反地却额外地增加水头损失和直流电阻,浪费能量。在极度湍流状态下操作,网的存在是不经济的,而且为电渗析器的密封性能所不允许。然而在过渡流型下操作,情况却大为改观。液流受网丝形体阻力的作用,虽然增加了水头损失,但网丝引起的旋涡,使滞流层厚度大大减小,因而扩散层电阻显著降低,节约了能耗。所以,电渗析器宜在适当的过渡流型态下操作。

水头损失在浓、淡隔室内的分配随隔板结构和尺寸而异,图 5-22 曲线^[5]反映 $400 \times 1600 \times 1.5\text{mm}$ 隔板组装 20 对时的情况,它的规律是:内流道的水头损失最小,布水槽的水头损失约占隔室总水头损失的 15%—25%,隔板网的损失所占比例最大。

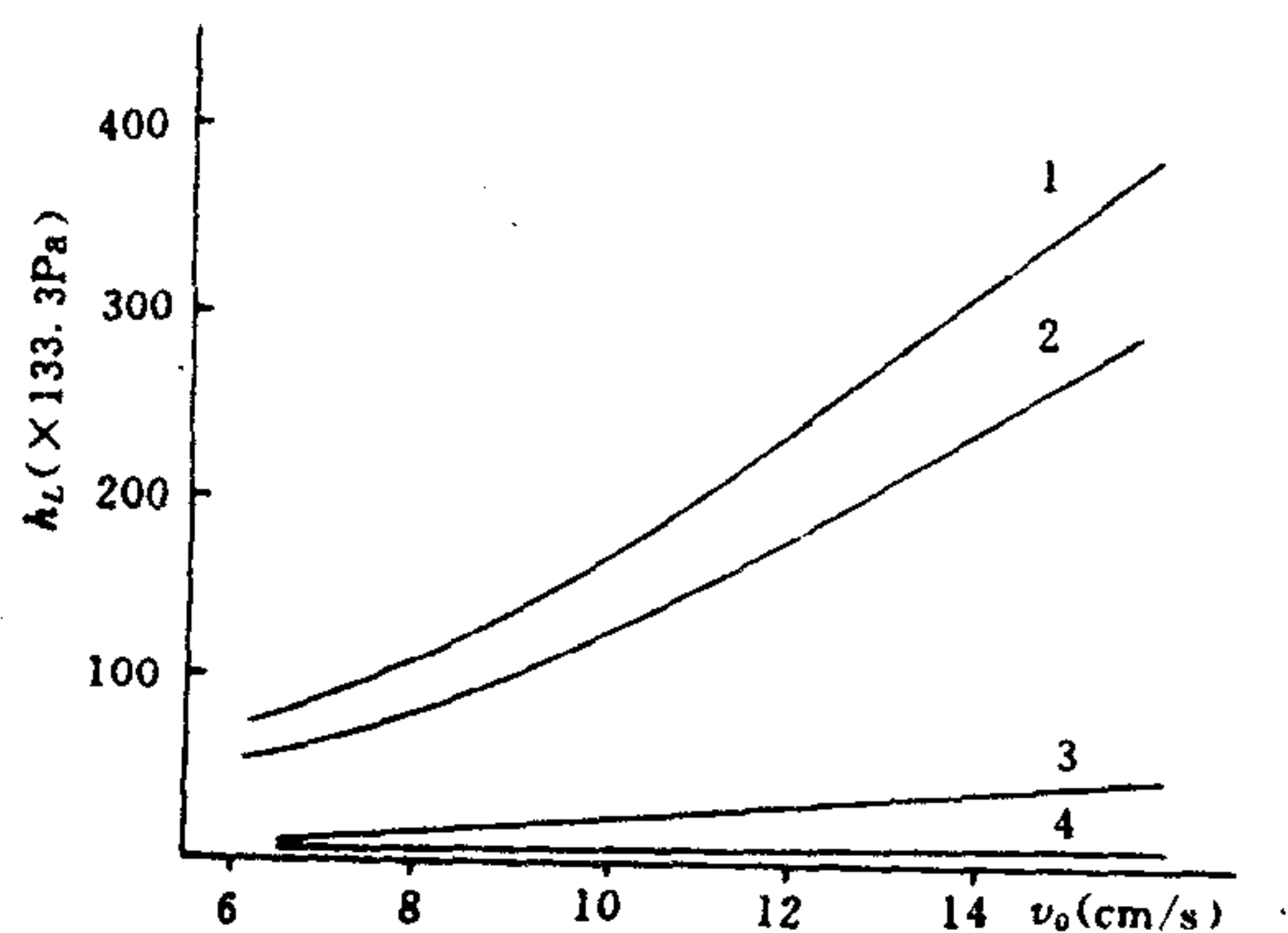


图 5-22 隔室水头损失分配情况

1. 总水头损失; 2. 隔板网损失;
3. 布水槽损失; 4. 内流道损失

第三节 电渗析器设计

一、隔室结构最佳化^[4 8]

极限电流密度公式(4-38)可以表示为:

$$i_{lim} = \frac{FCD}{(\bar{t} - t)D_e} Sh \quad (5-25)$$

式中, Sh 为修伍德数。对于非良绕体, 修伍德数是雷诺数和施密特数的函数

$$Sh = kSc^m Re^n \quad (5-26)$$

式中, k ——与相的物理化学性质有关的系数;

Sc ——施密特数, $Sc = \frac{v}{D}$;

m, n ——指数。

把式(5-26)代入(5-25), 整理成

$$i_{lim} = \frac{FCD}{(\bar{t} - t)} k Sc^m \left[\frac{1}{D_e d \cos \alpha} \right]^n Re'^n \quad (5-27)$$

式(5-27)表明, 极限电流密度不仅与膜和溶液的物理化学性质有关, 还与雷诺数和隔室流道(网)特征尺寸(隔室厚度、流动方向、网孔隙度、网眼尺寸、网眼形状、网丝直径和网层结构)有关。

网眼尺寸是网结构的重要特征参数之一。图5-23示出不同网丝间距时的液流流动状态

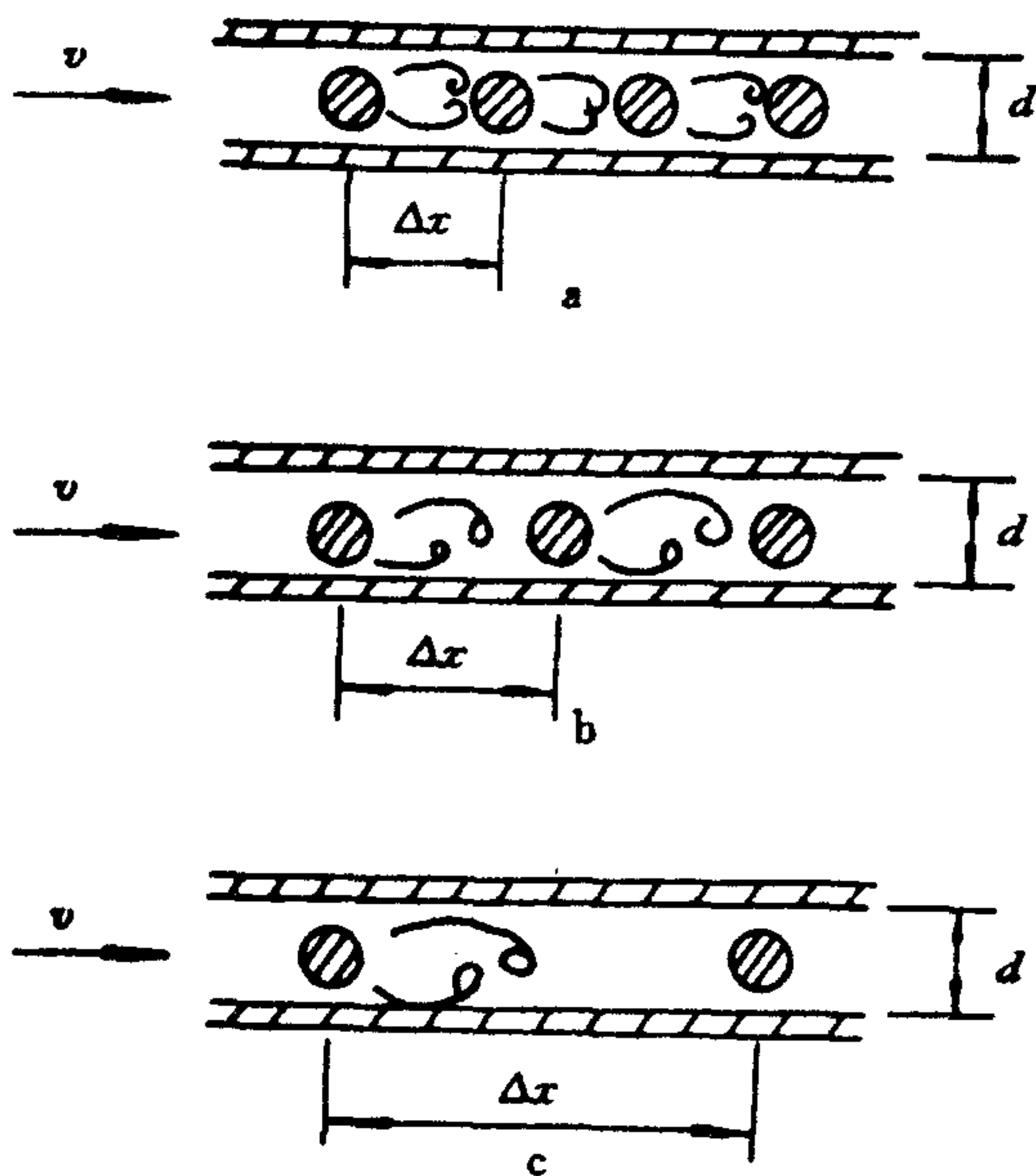


图 5-23 网丝间距不同时的液流流动状态

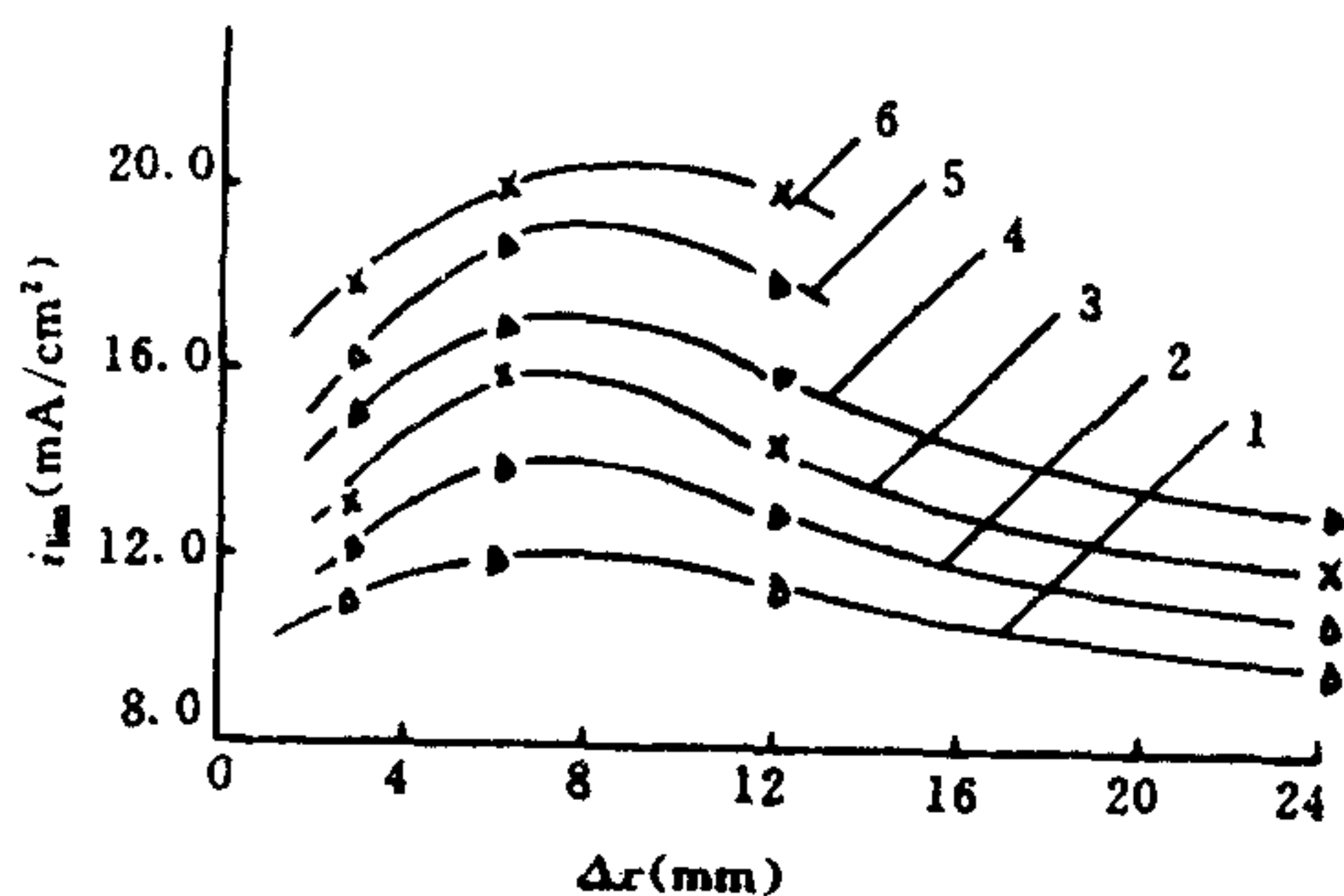


图 5-24 $i_{lim}-\Delta x$ 曲线

1. $Q = 83.3 \text{ mL/s}$; 2. $Q = 111.1 \text{ mL/s}$;
3. $Q = 138.9 \text{ mL/s}$; 4. $Q = 166.7 \text{ mL/s}$;
5. $Q = 208.3 \text{ mL/s}$; 6. $Q = 250.0 \text{ mL/s}$

态。根据边界层分离原理,合适的网丝间距能使液流产生均匀的涡流混合效果,有效地减小扩散层厚度,因而呈现出较高的极限电流密度。图 5-24 是试验结果。研究表明,网眼尺寸有一最佳值(Q 为流量)。对于单层挤塑网,在一定雷诺数范围内,无因次网眼尺寸($\Delta x/d$)的最佳值为 6.5,且此值随雷诺数增大而略有所增。

当网眼尺寸大于或等于最佳值时,由于网丝直径、网眼形状和网层结构均未改变,因此在该条件下,式(5-27)被简化为:

$$i_{lim} = k_1 \left(\frac{1}{\Delta x^2 \varepsilon} \right)^{1/2} Re^n \quad (5-28)$$

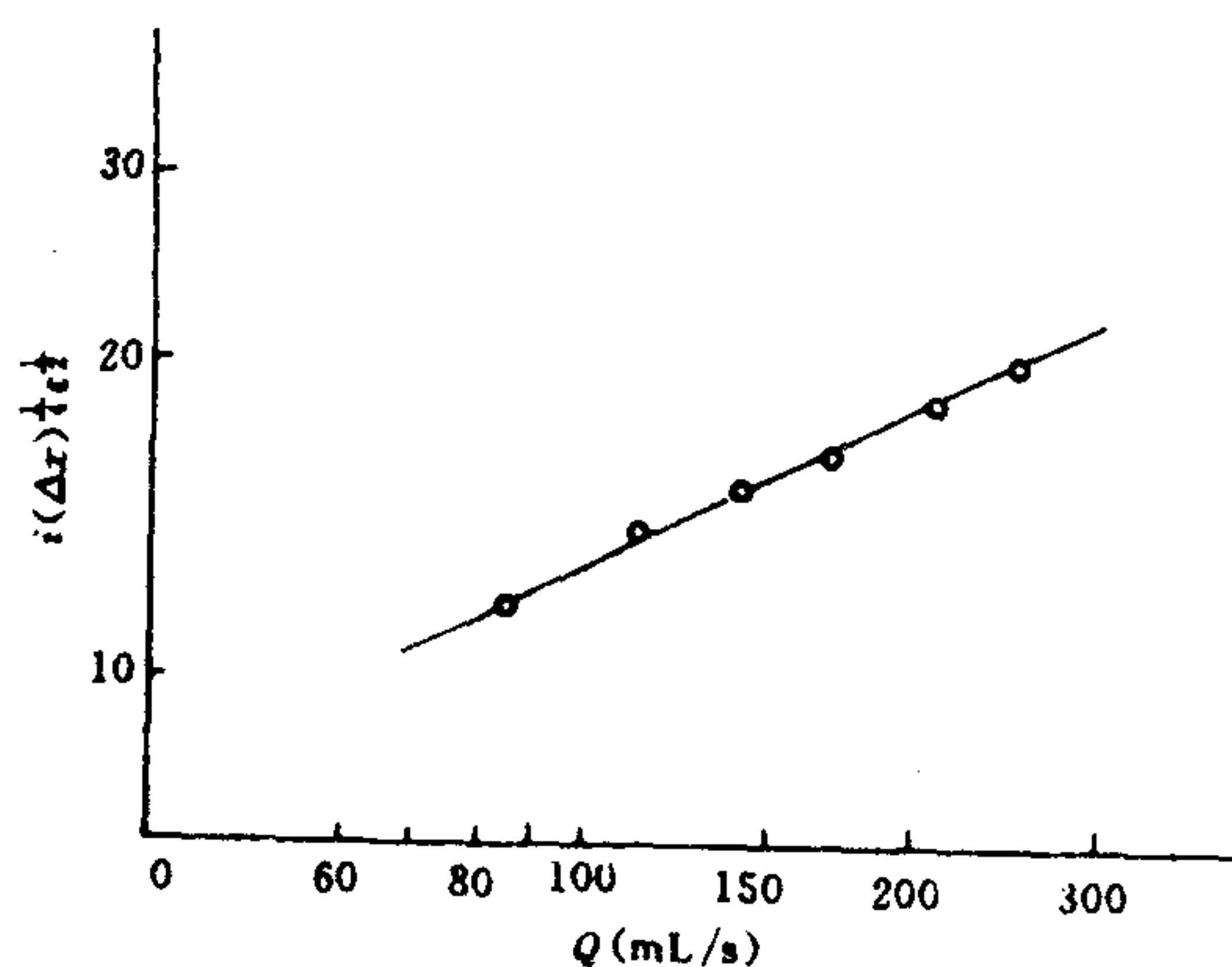


图 5-25 $i(\Delta x)^{1/2} \varepsilon^{1/2} - Q$ 曲线

图 5-25 是三种网眼尺寸的试验结果。据此由式(5-28)得如下修正式:

$$i_{lim} = k'_1 \left(\frac{1}{\Delta x^2 \varepsilon} \right)^{1/2} Q^{0.49} \quad (5-29)$$

式中, k_1 和 k'_1 为系数; Q 为流量。

当网眼尺寸小于最佳值时,上两式不适用。

网眼尺寸的变化导致了流动条件的变化,因而影响水头损失和传质效果。如图 5-23b 所示,当 $\frac{\Delta x}{d} = 6.5$ 时,即在最佳网眼尺寸下,网丝的分流旋涡与前冲旋涡交缠,具有好的搅拌效果,因而浓度扩散层电阻小。又因网孔尺寸适度,阻力损失较小,网的电流屏蔽作用也小。因此,在此条件下操作,极限电流密度高,能量消耗低。如图 5-23a 所示,当 $\frac{\Delta x}{d} < 6.5$ 时,随着 Δx 减小, ε 也减小,网的屏蔽作用增大,水流阻力增加,因而极限电流密度下降,能耗增加。当 $\frac{\Delta x}{d} > 6.5$ 时(见图 5-23c),随着 Δx 增大,网丝的分流旋涡与前冲旋涡间的距离增大,虽然水流阻力下降,但混合搅拌效果亦差,因此极限电流密度低。

从物理化学流体动力学观点看,电渗析隔室内的传质阻力主要来自靠近膜面的滞流层厚度。显然,在同样厚度的隔室内,填入的双层网的网丝必定比单层网的网丝细得多。而纤细的网丝有利于缩小网丝与膜壁间的距离和增加液流通道的弯曲程度。所以,纤细的双层网

结构比粗实的单层网结构更有利于减小扩散层厚度,克服传质阻力,降低直流电耗。而且双层网结构具有较大的孔隙度,水头损失相应下降,因此总能耗省。

临界雷诺数是衡量网结构性能优劣的重要尺度。然而,在相同的隔室内,双层网的临界雷诺数比单层网的小(见表 5-1),单层网的厚度减小,临界雷诺数变小,而临界雷诺数较小的网则呈现出较高的极限电流密度。

在一定范围内,可以通过增加单层网的无因次网丝直径(h/d)达到增加极限电流密度的目的,但与双层网比较,前者要以多消耗能量为代价,这是不合算的。

设计和加工隔板时必须十分注意网厚度与框厚度之间的适宜配比。图 5-26 示出一种网搭配不同框厚的情形。倘若它们的网丝间距都是适宜的,就传质效果而言,还有可能出现两种不良情况(见图 5-26a 和 c):一是网丝与膜面之间距离愈大,浓度扩散层电阻愈大,而极限

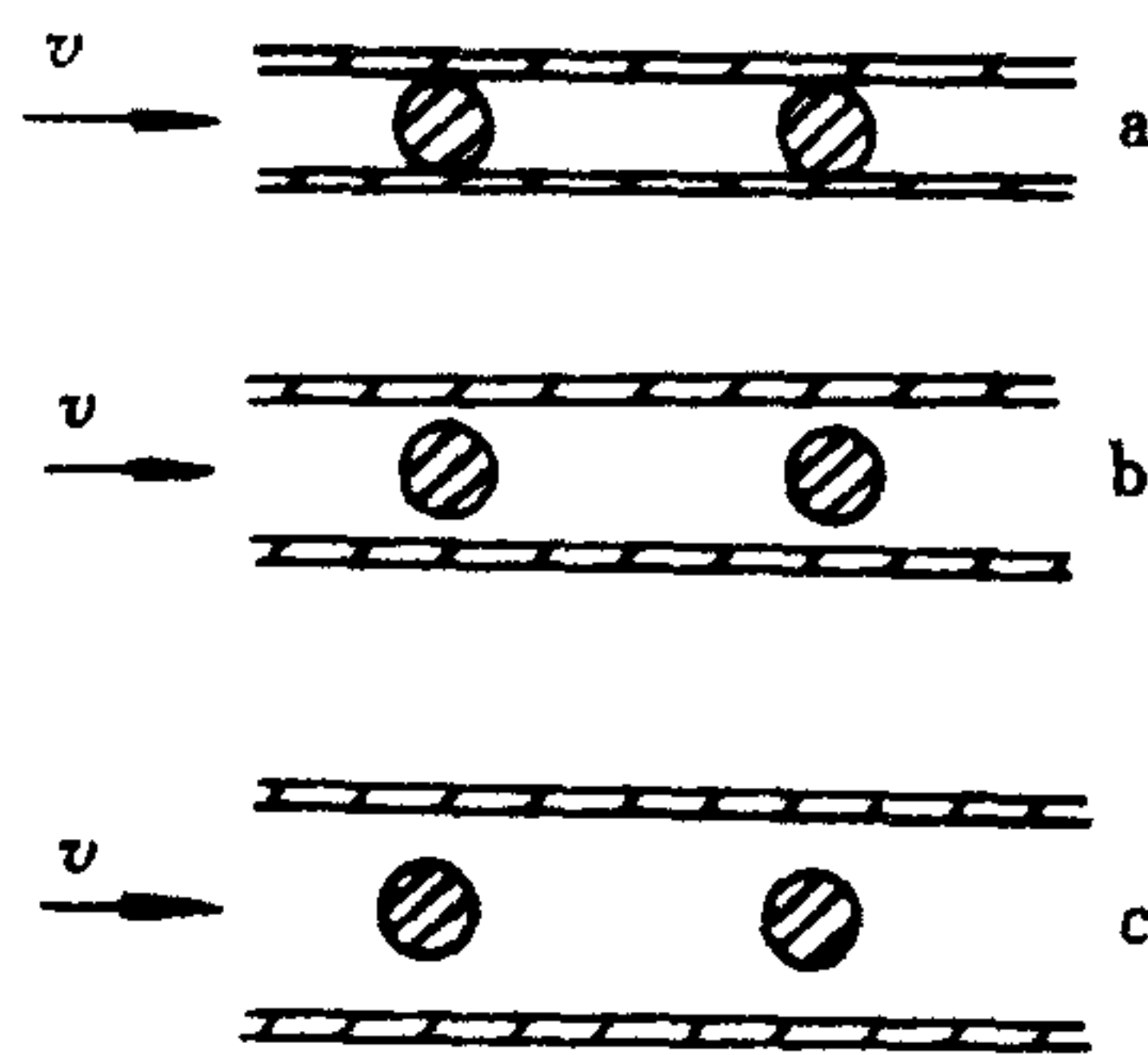


图 5-26 网、框厚度配比示意图

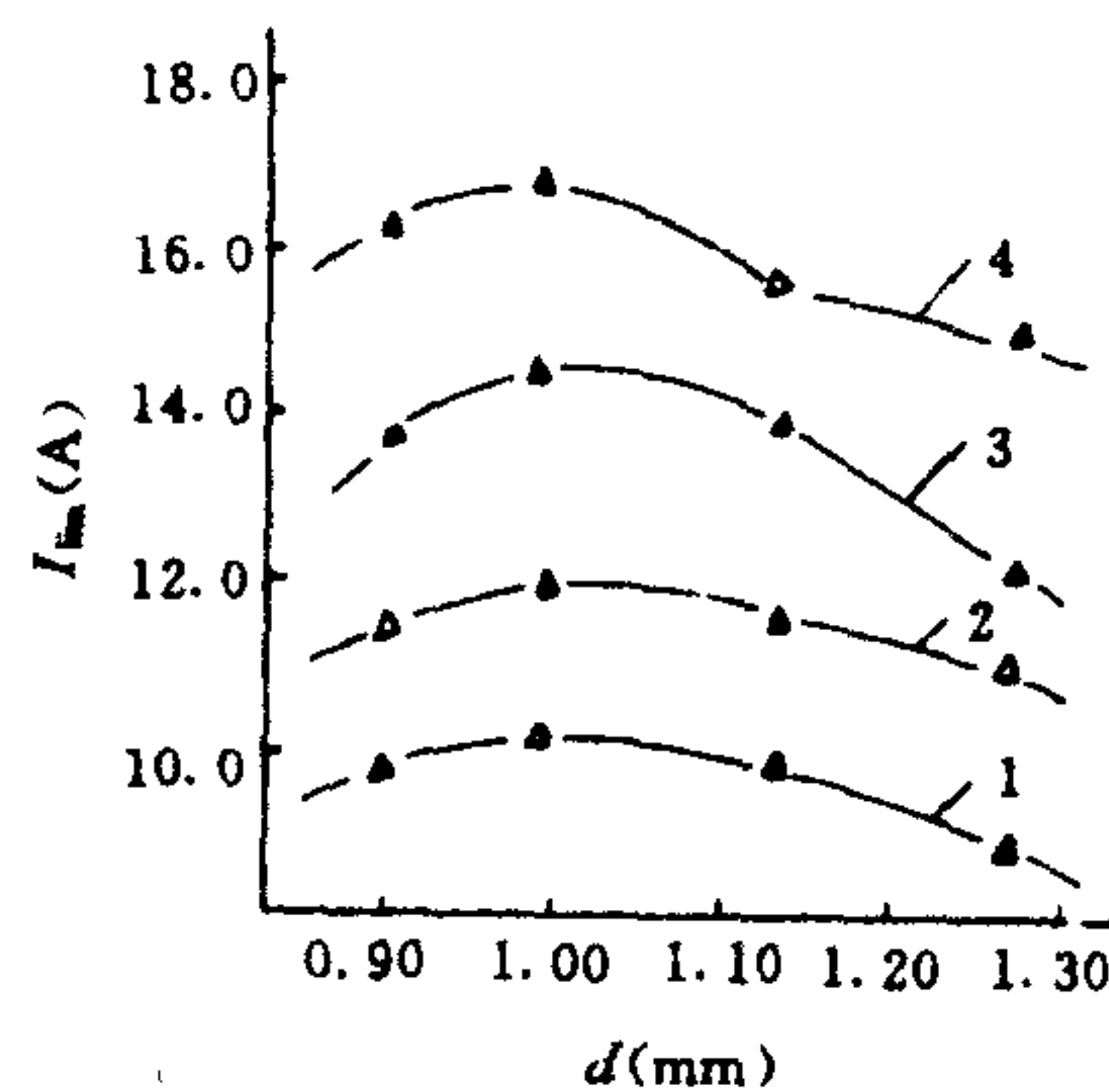


图 5-27 $i_{lim}-d$ 曲线

1. $Q=300L/h$; 2. $Q=400L/h$;
3. $Q=500L/h$; 4. $Q=600L/h$

电流密度则愈小;二是网丝与膜面接触,液流不畅通,电阻大,极限电流密度小。据此,图 5-27 展示出试验结果。研究表明,网、框厚度配比系数 r 有一最佳值(见图 5-26b 和 5-27)。电渗析器在最佳网框厚度配比下操作,电阻小,极限电流密度大,且有利于操作和长期运行,可获得较好的经济效益。如果忽视这个问题,极限电流减小,组装工艺上也会因不是框太厚呈现出膜下陷,就是框太薄而严重漏泄,甚至造成失败。

对于聚乙烯异相膜和不同类型结构网,网、框厚度最佳配比的范围是:

$$r_0 = 1.05 - 1.18$$

式中, r_0 为网、框厚度最佳配比系数。

网的结构不同, r_0 也不同,对于一般编织网可取 $r_0=1.05-1.10$ 。

当其他条件恒定时,如果取 $r=r_0$,就意味着网的几何结构不受操作条件影响,因而极限电流密度仅为框厚度和孔隙度的函数,式(5-27)简化为:

$$i_{lim} = k_2 \left(\frac{1}{de} \right)^n Q^r \quad (5-30)$$

图 5-28 是不同 r 时的试验结果。其中 $d=0.88mm$ 是最佳网框厚度配比时的框厚。根据图

5-28, 得式(5-30)的修正式

$$i_{lim} = k'_2 \left(\frac{1}{d\varepsilon} \right)^{\frac{1}{2}} Q^{0.54} \quad (5-31)$$

上两式中 k_2 和 k'_2 为系数。显然, 对于同种结构网而言, 在最佳网框厚度配比条件下, 网厚度越小, 极限电流密度越大, i_{lim} 几乎与 d 的 $\frac{1}{2}$ 次方成反比。

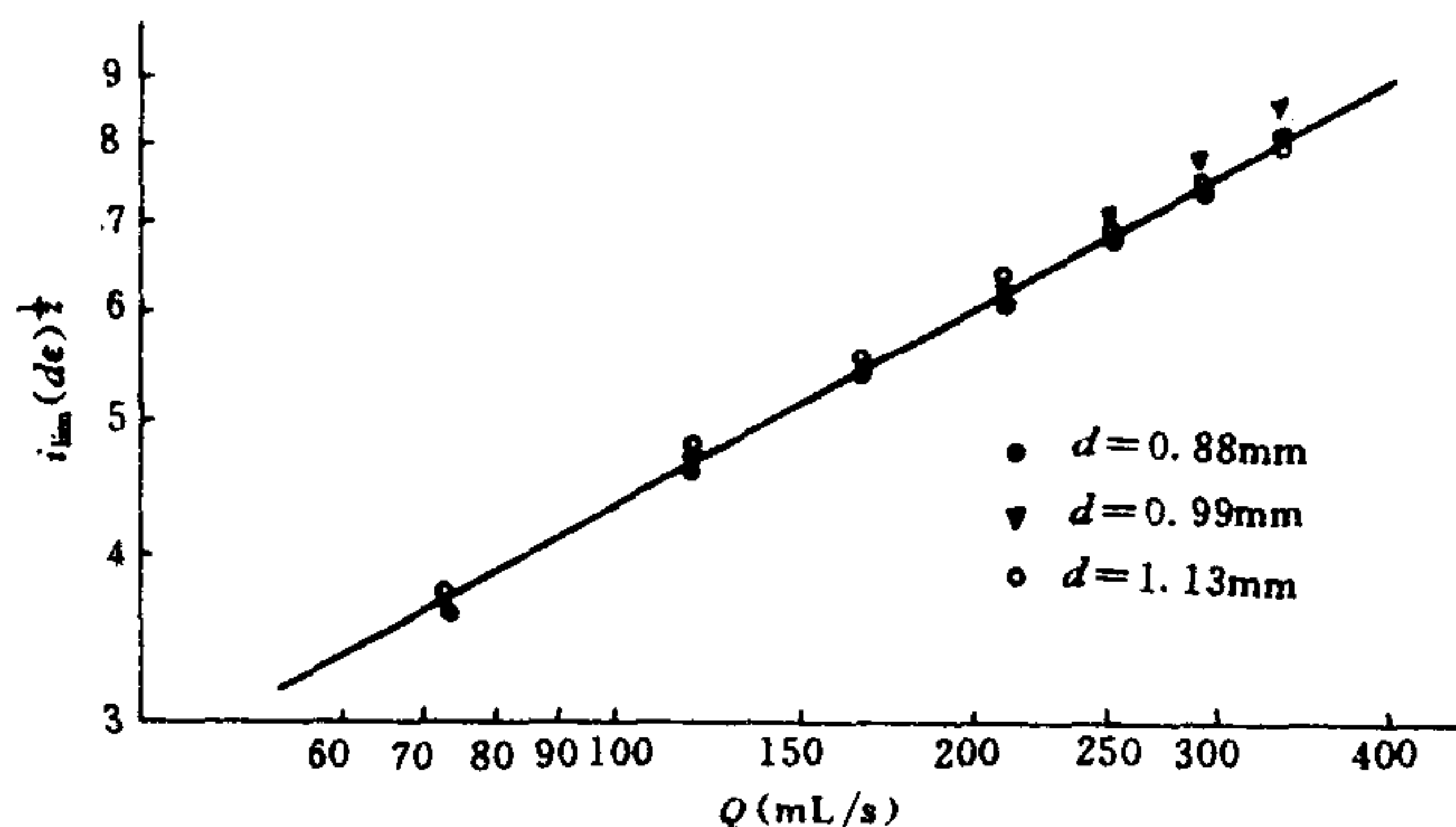


图 5-28 $i_{lim}(d\varepsilon)^{\frac{1}{2}} - Q$ 曲线

网框厚度之间存在着最佳值, 主要原因在于流体动力学条件。 r 值变化, 导致了流动条件变化。当 $r < r_0$ 时(见图 5-26c), 实际平均流速减小, 网丝与膜面之间的距离增加, 因而搅拌效果降低, 膜-溶液界面扩散层厚度增加, 电阻上升; 当 $r > r_0$ 时(见图 5-26a), 网格被压得太紧, 容易损坏膜, 且改变了网格本身的构型, 甚至使富有弹性的异相膜陷入网眼中, 堵塞流道, 使屏蔽面积增加, 水头损失增大, 同样达不到好的工艺效果。

二、提高膜堆配水均匀度途径

电渗析器的传质受流体力学条件控制, 对几十对以上的膜对并联室而言, 传质的阻力不是每对室都相等的, 流动条件最差的隔室传质阻力将最大。伏-安曲线上极化过渡区的范围(拐角圆滑幅度)反映了隔室间和隔室内液流不均匀分配的程度。倘若某个淡室的流量特别小, 则整个膜堆的性能随之变劣。因此提高电渗析器内液流的均匀分配是提高电渗析器效能的重要环节。

1. 液流分配公式推导

典型的无回路电渗析器的液流分配方式如图 5-29 所示。它和化工机械中的多孔管径向分布器类似。水流经体外分流主管分几路进入内流道, 各内流道之水流再次分若干路, 通过布水槽进入淡(浓)隔室。水流流过隔室, 然后逆上述顺序经两次汇聚, 最后从体外集流主管流去。因此这类电渗析器的配水系统可视为连续的两个多孔管型径向分流器和集流器。由于隔板极薄, 膜堆组装对数又多, 因此, 以内流道为主流道的分、集流器是一种密布多孔管型分、集流器。流体在外分流、集流主管道内及在分流和集流内流道内流动都属变质量流动。

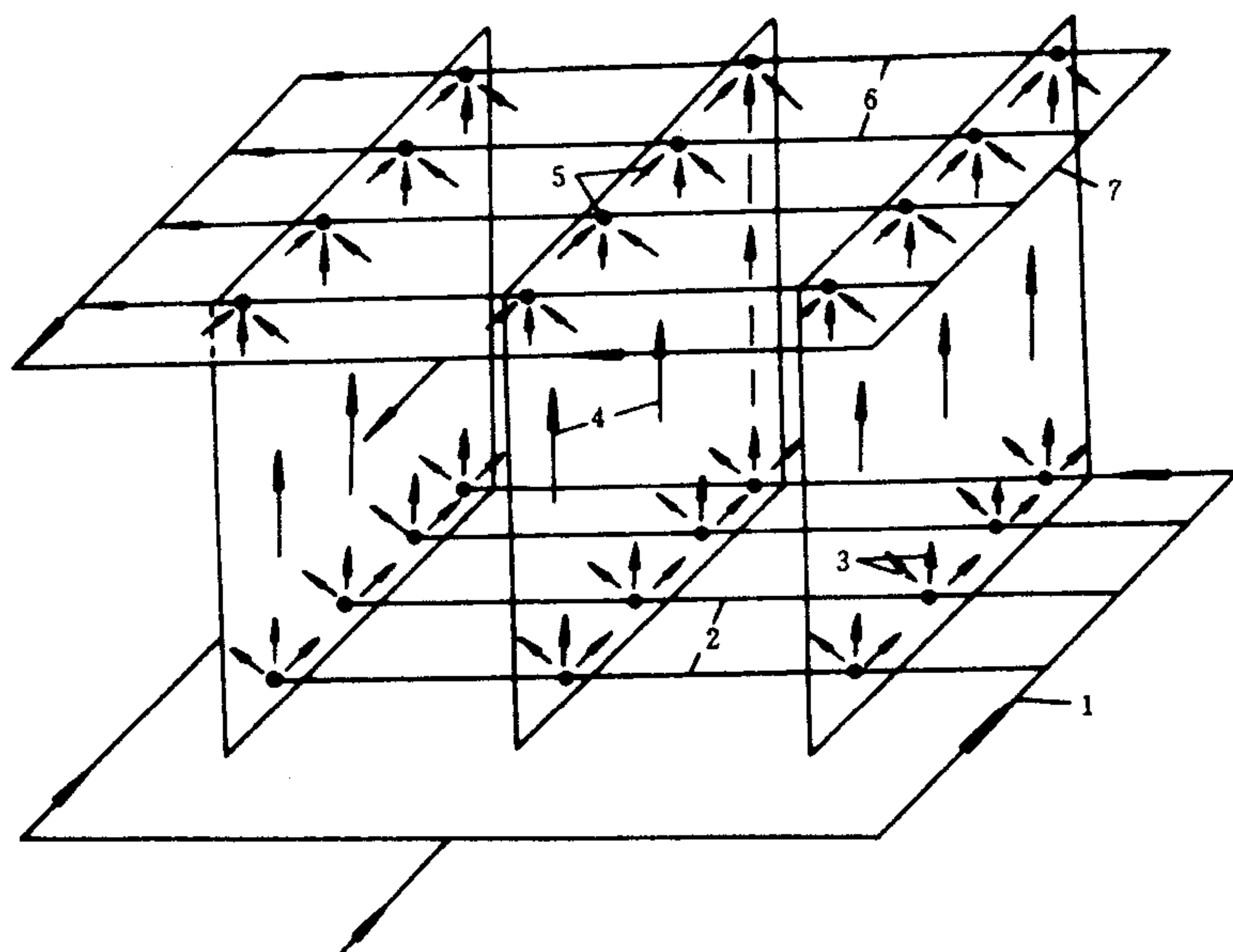


图 5-29 电渗析器液流流动示意

1. 分流总管(进水管); 2. 分流内管; 3. 隔板布水槽; 4. 水流隔室;
5. 隔板集水槽; 6. 集水内管; 7. 集水总管(出水管)

为了便于分析问题,我们把电渗析器膜堆模型化,提出如下假设:

- ①并联室隔板的厚度、过水宽度和流程长度相同;
- ②膜两侧的工作压力相等,膜面是平直的;
- ③所有隔板的布水槽和网结构相同。

显然,假设①和②的直接结果是并联室的几何尺寸相同。三个假设的综合结果是并联室的阻力相等,即相同速度的水流进出每个隔室时的水头损失相等。

这样一来,流经隔室的流量大小便取决于隔室进出口两端的静压差,压差大者,流量则大。

现今水流流经膜堆隔室进口端的静压依次为 $P_1, P_2, P_3, \dots, P_n$, 出口端的静压依次为 $P'_1, P'_2, P'_3, \dots, P'_n$, 则每个隔室流量相等的条件为:

$$P_1 - P'_1 = P_2 - P'_2 = P_3 - P'_3 = \dots = P_n - P'_n \quad (5-32)$$

下面以一个密布的多孔管径向分流器为对象,研究其静压分布的规律。如图 5-30 所示,水流以速度 v_0 进入等截面积 A 的分流主管,然后逐步分流,流速与分流支管数对应逐渐下降。各支管的几何尺寸相同,支管孔间距相等。假定进入支管入口处的水流的流动方向垂直于主管轴线,并在 x 方向减速至零。据此,可以列出动量微分方程^[9]:

$$AP + \rho Av^2 = A(P + dP) + \rho A(v + dv)^2 + \pi D\tau_0 dx \quad (5-33)$$

式中, P ——静压强;

ρ ——液体密度;

D ——分流主流道直径;

v ——水流沿程(主流道)流速;

τ_0 ——管壁单位面积上的内摩擦力(切应力)。

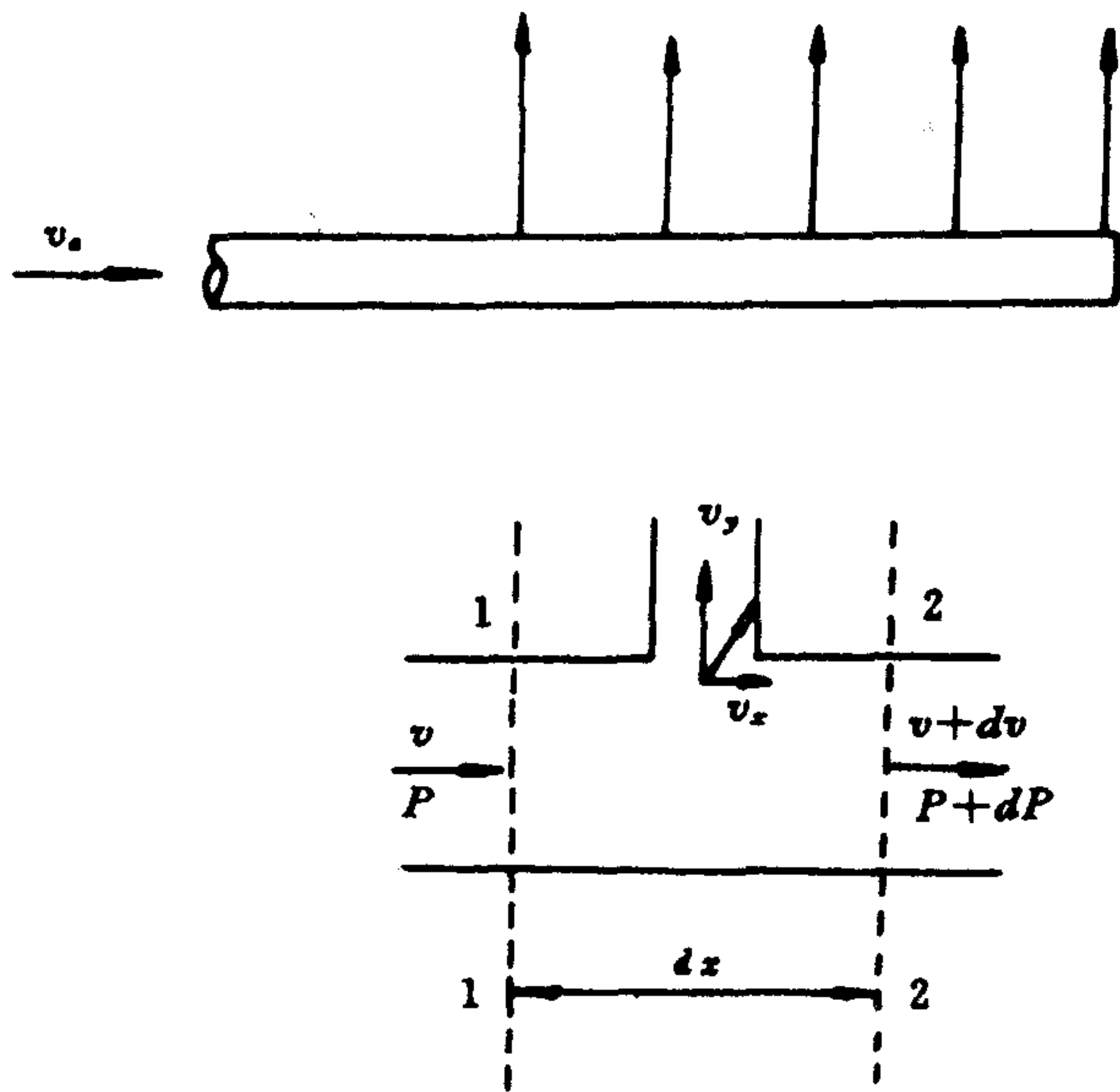


图 5-30 多孔管分流器

令 $\tau_0 = \frac{\lambda \gamma v^2}{8g}$, 并代入上式, 经整理得:

$$dP + \frac{\gamma}{g} dv^2 + \frac{\lambda \gamma v^2}{2gD} dx = 0 \quad (5-34)$$

由于流入各支管入口处的水流, 其流动方向变化并非 90° 角, x 方向上的速度也不是完全减至零, 因此, 上式应作修正。

$$dP + \frac{k_d \gamma}{g} dv^2 + \frac{\lambda \gamma v^2}{2gD} dx = 0 \quad (5-35)$$

上式中 k_d 为动量回升系数, 它校正流入支管入口处之水流速度的轴向分量对动量变化的影响, 以及水流管壁边界层和管壁局部摩擦的影响; λ 为摩擦系数; γ 为液体重度; g 为重力加速度。

假设水流在主流道内的速度是沿程呈线性变化的, 即

$$v = v_a \left(1 - \frac{x}{L}\right) \quad (5-36)$$

式中, v_a 为流道进口速度。把式(5-36)代入式(5-35), 经整理得

$$dP + \frac{k_d \gamma}{g} d \left[v_a \left(1 - \frac{x}{L}\right) \right]^2 - \frac{\lambda \gamma L}{2gD} \left[v_a \left(1 - \frac{x}{L}\right) \right]^2 d \left(1 - \frac{x}{L}\right) = 0 \quad (5-37)$$

假定 λ 和 k_d 为常数, 对上式积分, 经整理得分流器的静压分布公式:

$$\Delta P_d = \frac{\gamma v_a^2}{g} \left\{ \frac{1}{3} \frac{\lambda L}{2D} \left[1 - \left(1 - \frac{x}{L}\right)^3 \right] - k_d \left[1 - \left(1 - \frac{x}{L}\right)^2 \right] \right\} \quad (5-38)$$

或

$$h_d = \frac{v_a^2}{g} \left\{ \frac{1}{3} \frac{\lambda L}{2D} \left[1 - \left(1 - \frac{x}{L}\right)^3 \right] - k_d \left[1 - \left(1 - \frac{x}{L}\right)^2 \right] \right\} \quad (5-39)$$

上两式中, ΔP_d 为静压差; h_d 为压头损失; x 为任意截面处管长。

若 $x=L$, 由式(5-39)可得主流道全程的压头损失:

$$h_d = \frac{v_a^2}{g} \left(\frac{1}{3} \frac{\lambda L}{2D} - k_d \right) \quad (5-40)$$

把上式与(5-18)对照, 可以看出变质量流与均质量流之间的差异。变质量流的压头损失除摩擦阻力损失项外, 还含动量交换项, 而且摩阻项只是均质量流的 $\frac{1}{3}$ 。由于摩阻项和动量交换项的符号相反, 摩阻项使主流道静压沿程下降, 动量交换项使静压沿程回升, 因此, 当 $\frac{\lambda L}{6D} \gg k_d$ 时, 动量交换项的作用可忽略, 主流道全程的压头损失将由摩阻项决定, 属摩阻控制型; 当 $\frac{\lambda L}{6D} \ll k_d$ 时, 摩阻项的作用可忽略, 主流道全程的压头损失将由动量交换项决定, 属动量交换控制型; 还有一种情况是动量交换项和摩阻项都起作用的混合型。故分流器的静压分布可出现四种类型。对于光滑管或主流道短而管径粗者, 因动量回升远大于沿程摩擦损失, 所以随分流的进行, 主流道的流速逐渐下降, 其静压随之增加, 因而各分流支管的出口流量呈图 5-31A 型分布, 始端流量低, 末端流量高。对于高粗糙管或主流道长而管径细者, 情况相反, 摩擦阻力占绝对优势, 出现图中 B 型分布。介于上面两者之间的情形出现图中 C 型分布。分流器的上游存在干扰, 如直角弯、突然扩大或收缩等, 则可能出现图中 D 型分布。

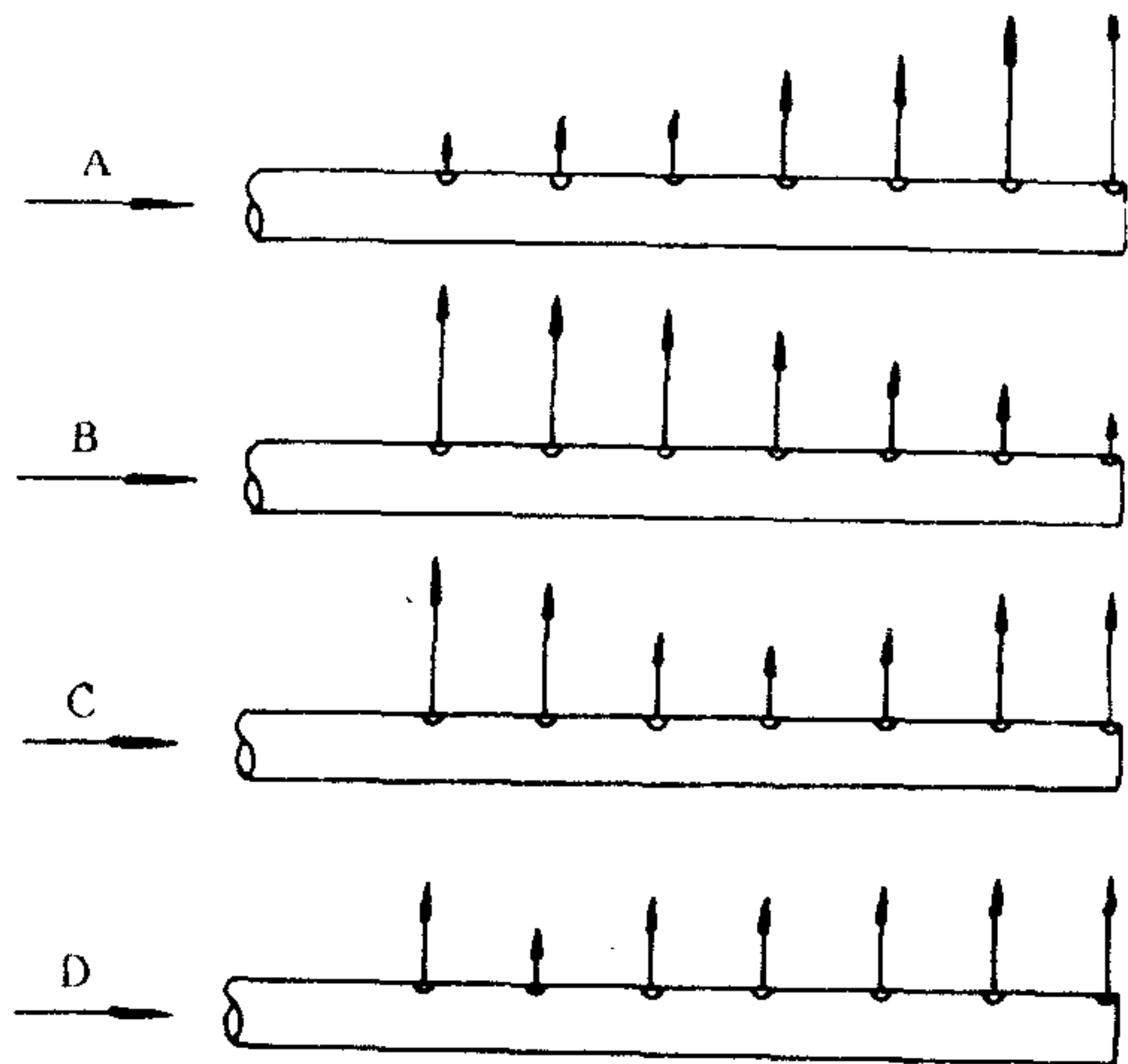


图 5-31 静压和流量分布类型

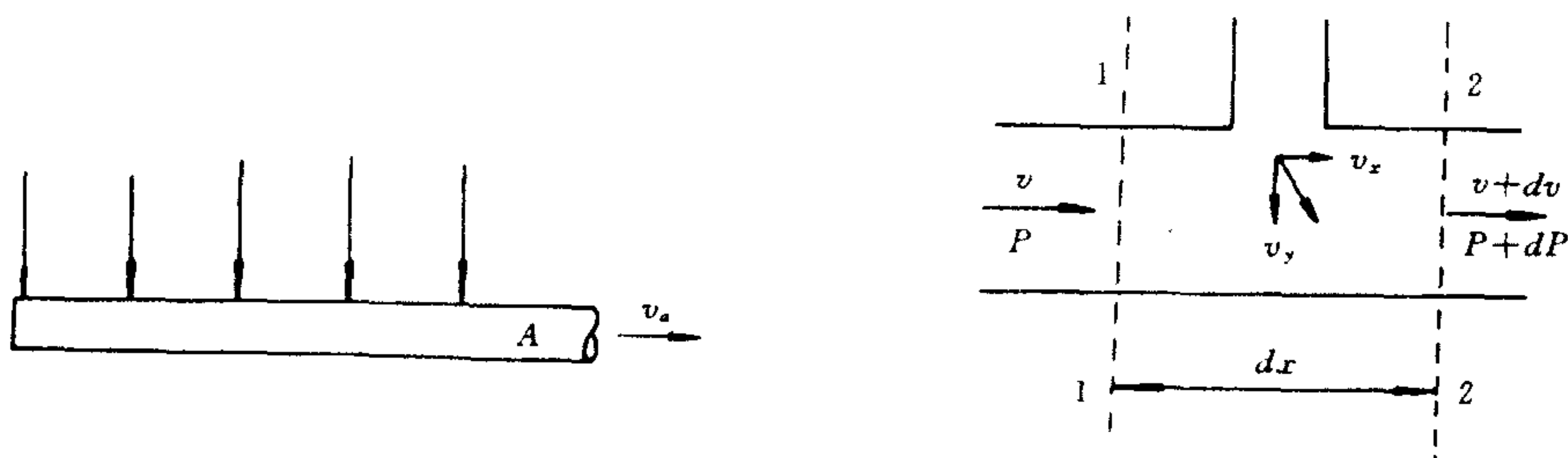


图 5-32 多孔管集流器

对于密布的多孔管集流器, 如图 5-32 所示, 同理可导出主流道的静压分布式。

$$\Delta P_s = \frac{v_a^2}{g} \left[\frac{1}{3} \frac{\lambda L}{2D} \left(\frac{x}{L} \right)^3 + k_v \left(\frac{x}{L} \right)^2 \right] \quad (5-41)$$

或

$$h_g = \frac{v_a^2}{g} \left[\frac{1}{3} \frac{\lambda L}{2D} \left(\frac{x}{L} \right)^3 + k_g \left(\frac{x}{L} \right)^2 \right] \quad (5-42)$$

上两式中 k_g 为动量耗散系数。

若 $x = L$, 则式(5-42) 变为

$$h_g = \frac{v_a^2}{g} \left(\frac{\lambda L}{6D} + k_g \right) \quad (5-43)$$

式(5-41)和(5-42)表明,集流流道与分流流道不同,摩阻项和动量交换项符号都为正,它们总是叠加的。因此不管是摩阻项占优势,还是动量交换项占优势,静压总是沿集流管的水流方向下降的。根据公式(5-32)均匀配水原理,对照式(5-39)和(5-42)便可看出:电渗析膜堆并联室间的流量不均匀分配是绝对的。

为实际计算配水均匀度的需要,定义

$$\varphi = \left(1 - \left| \frac{q_{av} - q_i}{q_{av}} \right| \right) \times 100\% \quad (5-44)$$

式中, φ ——膜堆配水均匀度(%);

q_{av} ——膜堆隔室平均流量;

q_i ——膜堆任一隔室流量;

$\left| \frac{q_{av} - q_i}{q_{av}} \right|$ ——流量偏差(%)。

通过测量隔室的流量来计算配水均度是很麻烦的事,为此,作如下变换:
根据前述的三条假设,可以把隔室的水头损失表示为

$$h_L = \lambda' \frac{Lv_0^2}{2gd} + \lambda \frac{Lv_0^2}{2gd} = (\lambda' L + \lambda L) \frac{v_0^2}{2gd} \quad (5-45)$$

式中, h_L ——水流流经隔室的总阻力损失;

$\lambda' \frac{Lv_0^2}{2gd}$ ——隔室内均匀流道沿程阻力损失;

$\lambda \frac{Lv_0^2}{2gd}$ ——隔室内局部阻力损失。

隔室内流速与流量的关系可表示为

$$v_0 = \frac{q}{dH} \quad (5-46)$$

式中, q 为流经隔室的流量; H 为隔室宽。

把式(5-46)代入式(5-45),并整理得

$$q^2 = \frac{h_L 2gd (dH)^2}{\lambda' L + \lambda L} \quad (5-47)$$

令 $k^2 = \frac{2gd (dH)^2}{\lambda' L + \lambda L}$, 并代入上式得

$$q = k \sqrt{h_L} \quad (5-48)$$

故

$$q_{av} = k \sqrt{h_{av}} \quad (5-49)$$

$$q_i = k \sqrt{h_i} \quad (5-50)$$

把式(5-49)和(5-50)分别代入式(5-44)得

$$\varphi = \left[1 - \left| 1 - \sqrt{\frac{h_i}{h_{av}}} \right| \right] \times 100\% \quad (5-51)$$

若 $h_i < h_{av}$, 得

$$\varphi = \sqrt{\frac{h_i}{h_{av}}} \times 100\% \quad (5-52)$$

上四式中 h_{av} 为膜堆隔室平均压头损失; h_i 为某一隔室的压头损失(最大或最小值)。

式(5-51)和(5-52)表明, 只要测定膜堆的压头损失和任一隔室的压头损失(最大或最小值), 就可计算膜堆的配水均匀度。

2. 电渗析膜堆水流分布规律^[10-12]

(1) 均质量流与变质量流的静压分布规律

有两种途径均可获得静压分布曲线: 一是通过实验测出主流道静压; 二是应用公式进行计算。

由于膜堆内流道的粗糙度大, 因此摩擦系数也大(见表 5-3)。虽然 λ 随 v_0 减小而增大, 但其变化幅度很小。故简化计算时, 可取适宜的 λ 值, 用于流道全程的计算。根据前述原理, 液体在这类流道内的流动, 可能摩阻项和动量交换项都起作用, 静压分布属混合型。

表 5-3 SHD-01 型电渗析器膜堆内流道摩擦系数

$v_0(\text{cm/s})$	193	172.5	138	103.5	69
Re	3.5×10^4	3.1×10^4	2.5×10^4	1.9×10^4	1.2×10^4
λ_d^*	0.32	0.32	0.33	0.34	0.36
λ_g^*	—	0.39	0.39	0.40	0.41

* λ_d —分流内流道摩擦系数; λ_g —集流内流道摩擦系数。

内流道直径为 16mm; 分流内流道糙度 $\Delta \approx 1.5\text{mm}$; 集流内流道糙度 $\Delta \approx 1.8\text{mm}$ 。

图 5-33 是实测 SHD-01 型电渗析器(组装 100 对)膜堆内流道均质量流与变质量流沿程静压分布曲线。由于内流道孔受膜堆组装条件约束, 粗糙度不均, 因此, 曲线 A_d 和 A_g 呈非直线段。又因为为分流、集流内流道粗糙度有差异, 致使两条曲线不重合。均质量流压头损失沿程下降的幅度一般比变质量流大, 但在靠近终端的某一范围内, 集流(变质量流)压头损失沿程下降的幅度则大于均质量流。对于变质量流, 曲线 B_d 和 B_g 属摩阻项占优势的混合型, 其沿程变化的趋势可以分为两个区段。在流程的前一区段内, 分流压头损失沿程下降的幅度比集流的大。在后一区段内, 情况正好相反。这时, 分流变化幅度趋于缓和, 集流则趋于加剧; 接近流程终端, 分流静压先出现最小值, 然后呈上升势头; 而集流压头损失则在终端达到最大值。

利用公式(5-39)和(5-42)来计算膜堆内流道变质量流的静压变化具有实际意义。然后, 只有确定动量交换系数值以后, 才能进行计数。

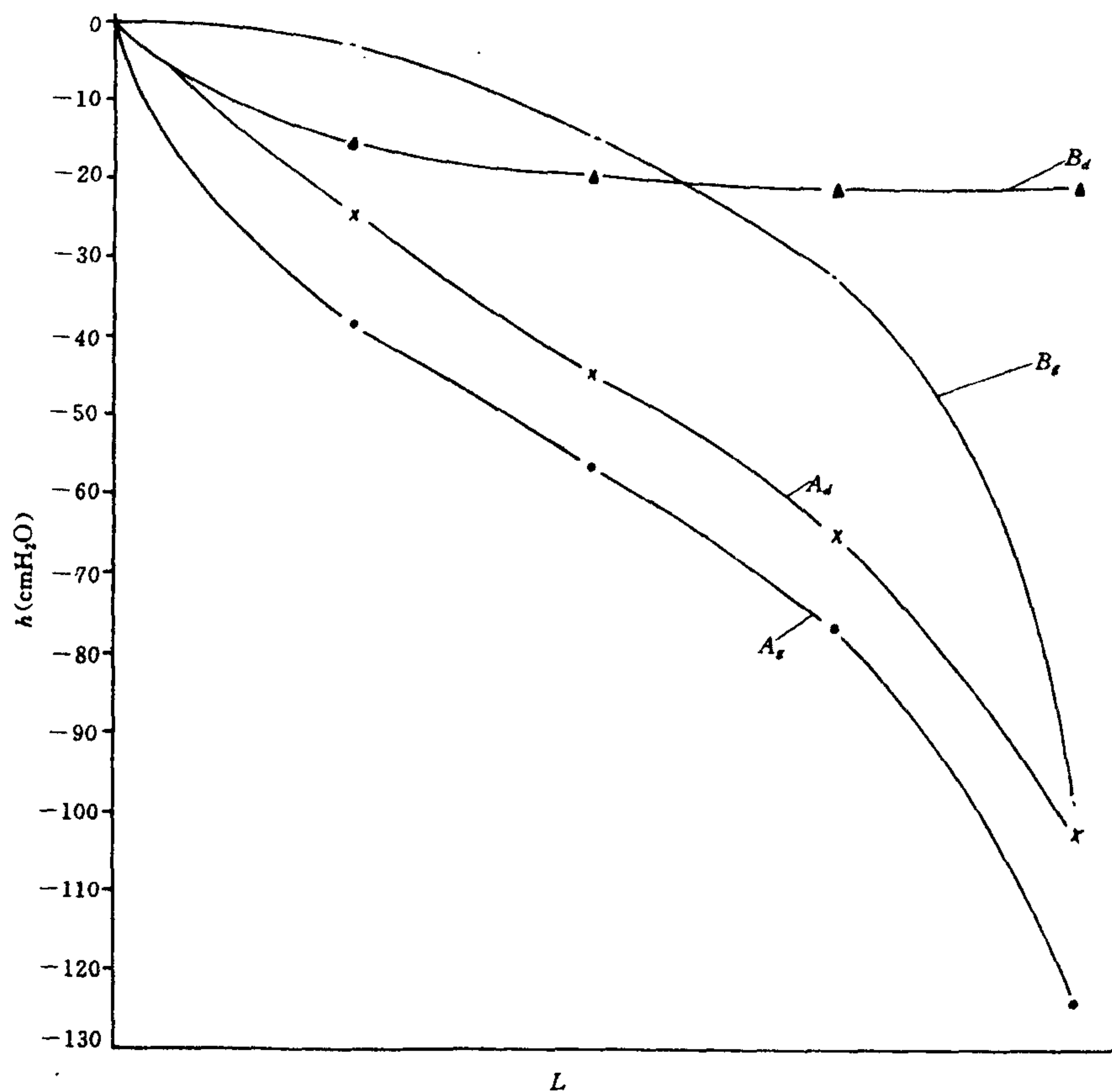


图 5-33 均质量流与变质量流的静压分布曲线

A 表示均质量流; B 表示变质量流; d 表示分流流道; g 表示集流流道; v_0 为 172.5 cm/s

(2) 分流、集流的动量交换系数

由公式(5-39)和(5-42)得

$$k_d = \frac{\frac{\lambda L}{6D} \left[1 - \left(1 - \frac{x}{L} \right)^3 \right] - \frac{gh_d}{v_a^2}}{\left[1 - \left(1 - \frac{x}{L} \right)^2 \right]} \quad (5-53)$$

$$k_g = \frac{\left(\frac{gh_g}{v_a^2} \right) - \frac{\lambda L}{6D} \left(\frac{x}{L} \right)^3}{\left(\frac{x}{L} \right)^2} \quad (5-54)$$

从上两式看出,动量交换系数与流体介质、流道结构等因素有关,因此,膜堆内流道之动量交换系数也和摩擦系数一样,必须通过实验求取。

对电渗析器设计而言,简便而实用的方法是,通过实验取得主流道的静压、进口流速、摩擦系数等参数,然后应用公式(5-40)和(5-43)计算内流道全程的动量交换系数(见表 5-4)。因为

$$\frac{\lambda L}{6D} = \frac{0.32 \times 33.8}{6 \times 1.6} = 1.13, k_d = 0.42, \text{即 } \frac{\lambda L}{6D} > k_d,$$

所以由式(5-39)和(5-42)计算的静压分布曲线属于摩阻占优势的混合型分布(图 5-34)。

表 5-4 动量交换系数

$L(\text{cm})$	$v_a(\text{cm/s})$	k_d	k_s
33.8	172.5	0.42	1.9
	138	0.43	2.0
	103.5	0.44	2.0
	69	0.42	2.1

* SHD-01 型电渗析组织 100 对,Z 型。

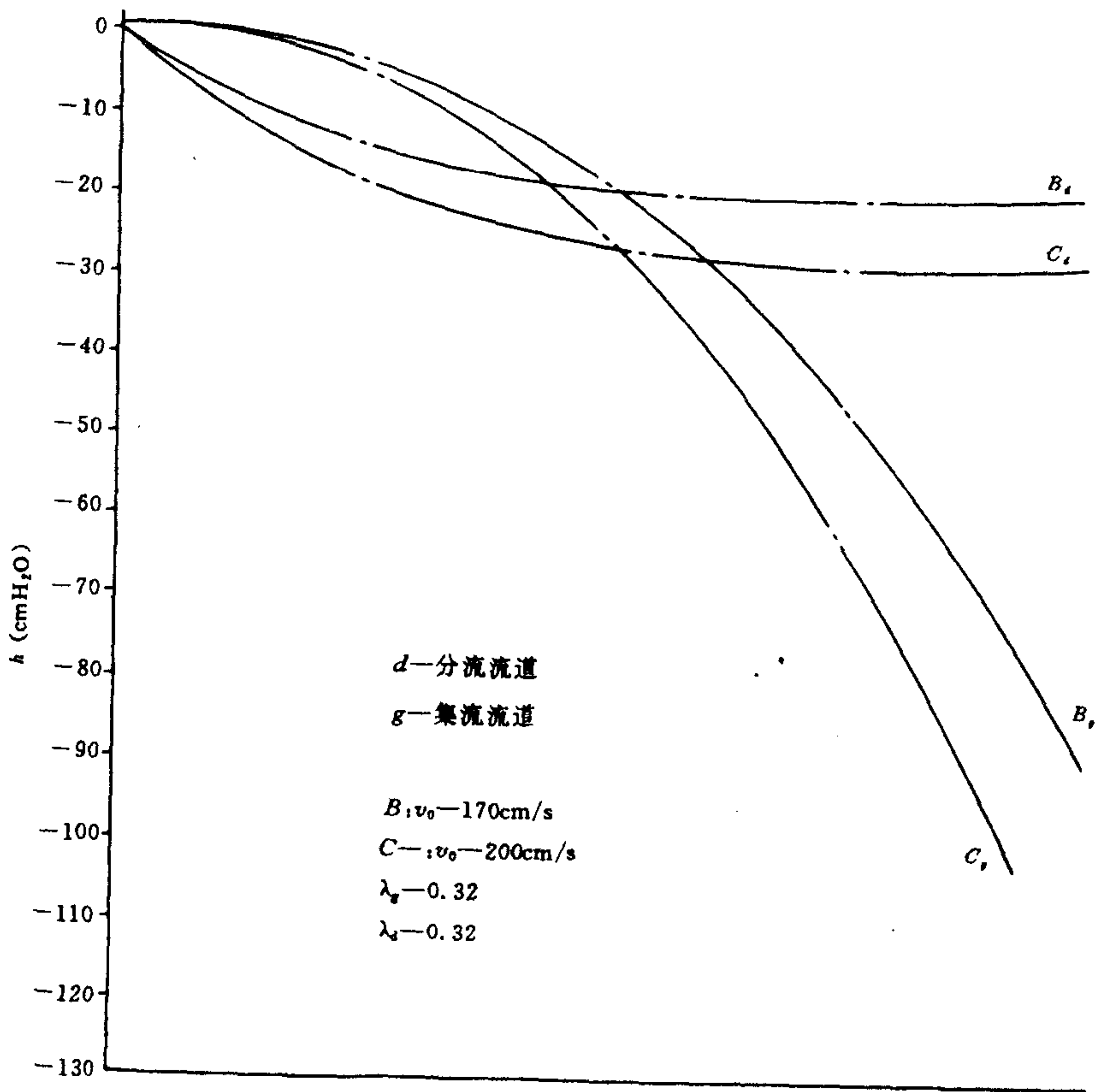


图 5-34 变质量流的静压分布曲线

(3) π , Z, O 型水流分配规律

膜堆分流、集流内流道分别按图 5-35a 组合成 π , Z, O 三种类型,其静压分布和对应的流量分布曲线如图 5-35b 和 5-35c 所示。

对 π , Z 型而言,尽管他们的分流、集流内流道静压分布曲线的相似性都很差,但他们的配水均匀度还是有差别的。

在 π 型条件下,膜堆左边(分流主流道入口端)隔室的端压头损失(或流量)大于右边(分流主流道末端)隔室的端压头损失(或流量),即 $h_{AB'} > h_{BA'}$,而 $h_{BA'}$ 几乎是整个膜堆隔室端压头损失的最小件下, $h_{AA'} < h_{BB'}$,而 $h_{AA'}$ 接近于整个膜堆隔室端压头损失的最小值;在 Z 型条值。若分、集流道的 λ, L, D, v_a 均相同,根据公式(5-40)和(5-43)则得

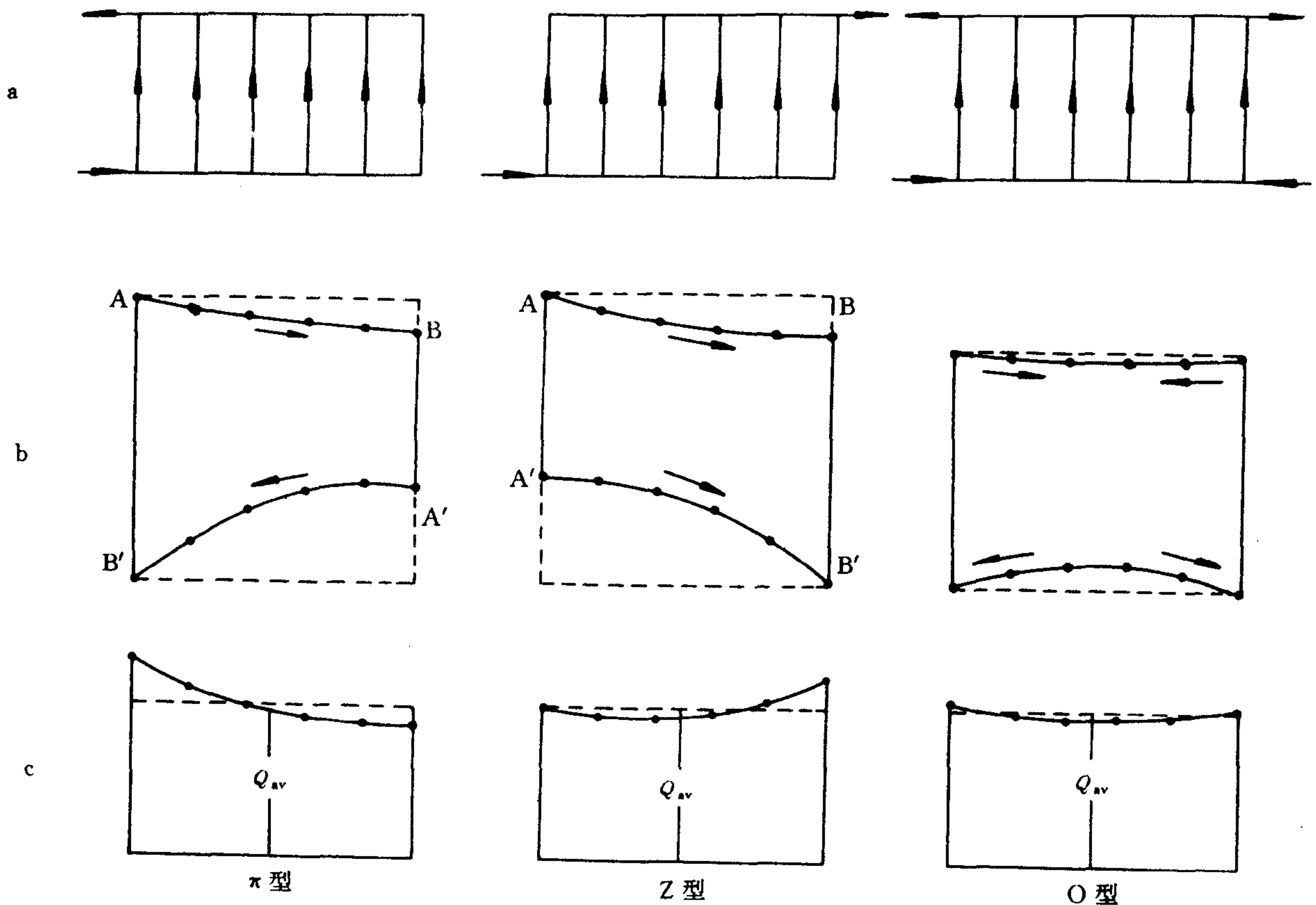


图 5-35 π, Z, O 型水流分配规律
(SHD-01 型电渗析器内流道长 $L=33.8\text{cm}$)

π 型

$$h_{AB'} - h_{BA'} = h_d + h_g = \frac{v_a^2}{g} \left(\frac{\lambda L}{3D} + k_g - k_d \right) \quad (5-55)$$

Z 型

$$h_{BB'} - h_{AA'} = h_g - h_d = \frac{v_a^2}{g} (k_g + k_d) \quad (5-56)$$

令式(5-55)等于式(5-56), 则

$$\frac{v_a^2}{g} \left(\frac{\lambda L}{3D} + k_g - k_d \right) = \frac{v_a^2}{g} (k_g + k_d)$$

$$\frac{\lambda L}{D} = 6k_d \quad (5-57)$$

$$L = \frac{6Dk_d}{\lambda} \quad (5-58)$$

令 $\lambda=0.32$, $k_d=0.42$, $D=1.6$, 并分别代入上式:

$$L = \frac{6 \times 1.6 \times 0.42}{0.32} = 12.5(\text{cm})$$

令隔板厚度为 0.09cm , 阴、阳膜厚度分别为 0.04cm , 0.05cm , 则组装对数(n_0)为

$$n_0 = \frac{12.5}{0.09 \times 2 + 0.04 + 0.05} = \frac{12.5}{0.27} = 46(\text{对})$$

上述计算表明,SHD-01 型电渗析器组装对数小于或等于 46 对时, π ,Z 型配水均匀度接近,否则 Z 型优于 π 型。

至于 O 型,由于它相当于两个对称的 π 型结合体,但其主流道流速和流程分别比 π 型的缩小一半,因此分、集流道的静压分布曲线具有较好的相似性,因而流经膜堆每个隔室的流量较均匀。

综上所述,配水型式的优劣次序是:O>Z> π 。对于组装对数多的膜堆,最好采用 O 型,其次是 Z 型。组装对数较少时,亦可采用 π 型。

(4)阻力比与配水均匀度

图 5-36 表明了 π 型与 Z 型之间静压分布规律的联系和差别。倘若图 5-36a 和 5-36b

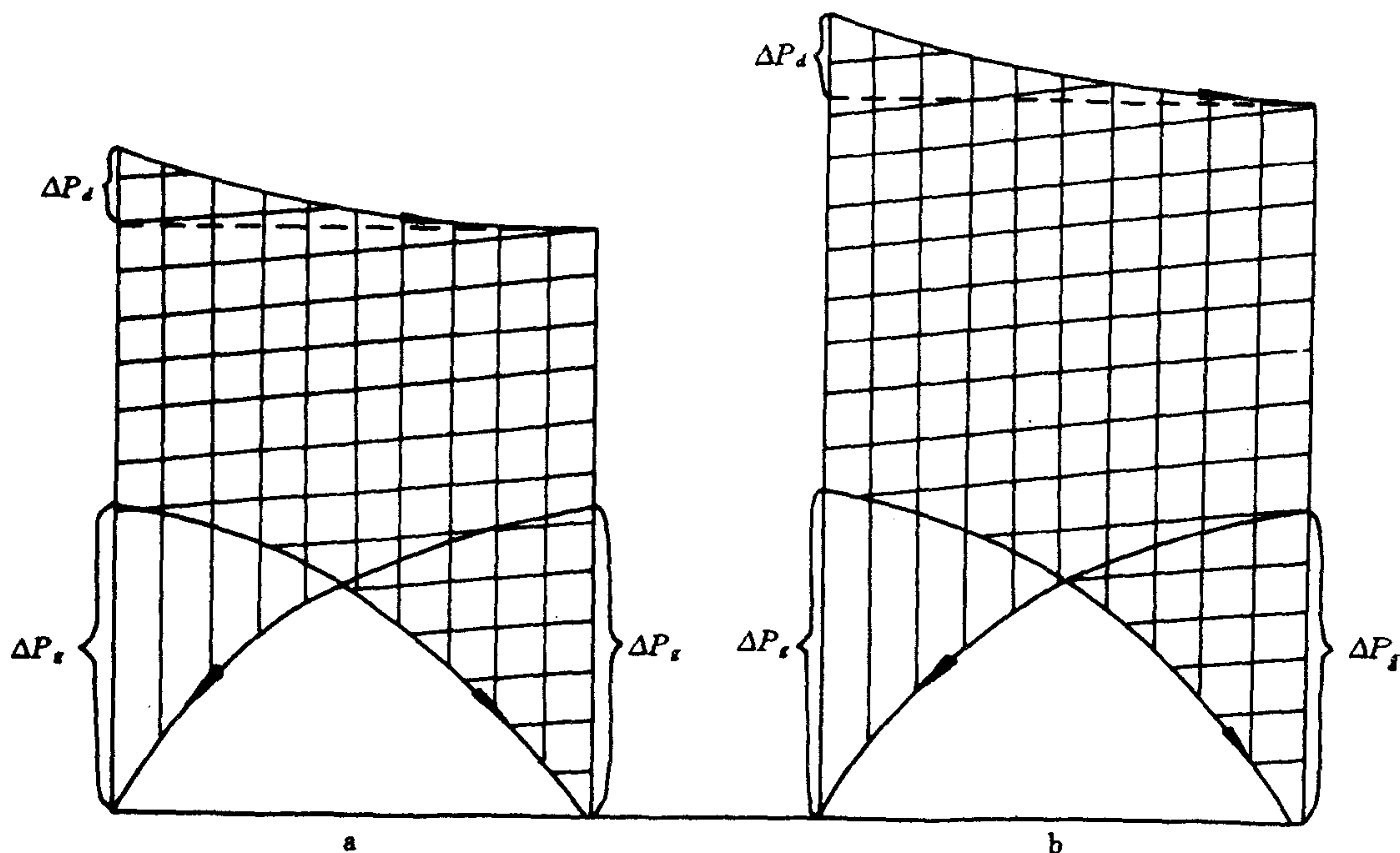


图 5-36 配水形式与隔室端压差的关系

的区别仅在于膜堆隔室的压差,显然,隔室阻力大的膜堆配水均匀度好。另外,如图 5-36 所示,令 $|\Delta P_s - \Delta P_d| = \Delta P_{gd}$,则 ΔP_{gd} 越小,配水越均匀。因此,定义阻力比如下:

$$\sigma = \frac{h_{av}}{|h_g - h_d|} \quad (5-59)$$

式中, σ 为阻力比(无因次); h_{av} 为膜堆隔室平均压头损失。

$$h_{av} = \frac{1}{n_0} \sum_{i=1}^n h_i \quad (5-60)$$

式中, h_i 为膜堆任一隔室压头损失; n_0 为膜对数。

对于 Z 型,因分、集流内流道水流方向一致,所以

$$\sigma = \frac{h_{av}}{h_g - h_d} \quad (5-61)$$

若分、集流内流道的 λ, L, D, v_a 相同,把式(5-43)和(5-40)分别代入上式,则

$$\sigma = \frac{h_{a,}}{\frac{v_a}{g}(k_g + k_d)} \quad (5-62)$$

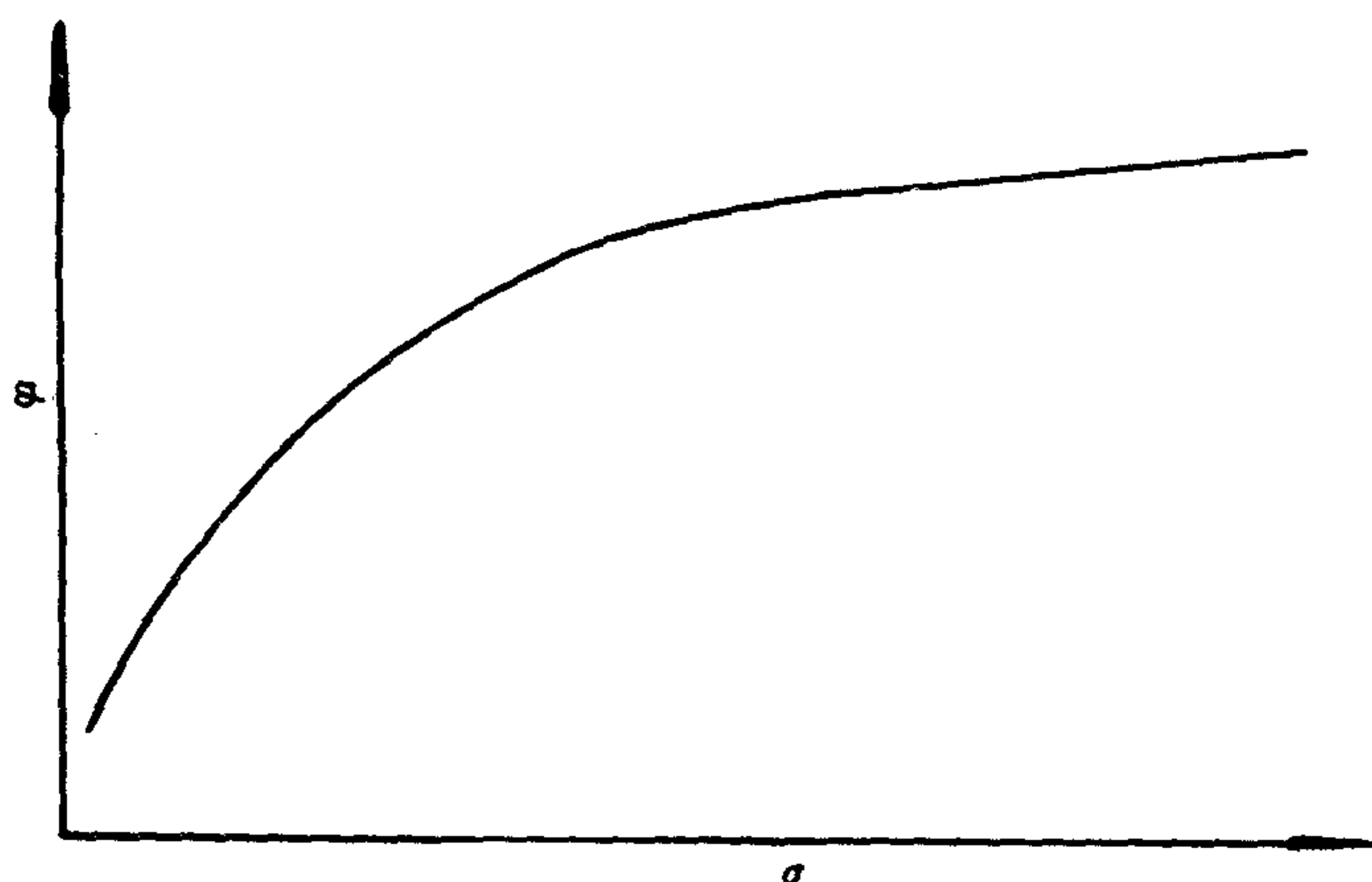


图 5-37 阻力比与配水均匀度的关系

图 5-37 是阻力比 σ 与配水均匀度 ψ 的实验结果。曲线表明,随 σ 增加,起先 ψ 迅速增加,当 σ 达到某一值后,再继续增加,则 ψ 增加缓慢。由图 5-37 曲线得经验公式:

$$\psi = \frac{\sigma}{b + a\sigma} \quad (5-63)$$

式中, a 和 b 为系数, $a \geq 2b$, 由实验求出。

把式(5-62)代入上式得 Z 型配水均匀度的关系式

$$\psi = \frac{1}{a + \frac{bv_a^2(k_g + k_d)}{gh_{a,}}} \quad (5-64)$$

上式表明,增大膜堆隔室水流阻力或降低内流道入口流速均可提高膜堆隔室间的配水均匀度。又因为 $(h_g - h_d)$ 随 n_0 增加而增大,所以 ψ 随组装对数 n_0 增加而降低。

配水均匀度是达不到百分之百的,一般认为 $\psi \geq 95\%$ 属配水基本均匀。达此条件,SHD-01 型电渗析器 Z 型的组装对数 $n_0 \leq 65, \sigma \geq 7.5$ 。

无回路电渗析器水流分、集流类型如图 5-38 所示。外分、集流主流道的粗糙度甚小,一般情况下,其应以 π 型配水为佳。但实践中常采用 Z 型,这是因为:外分、集流器的阻力比较大,各内流道之间流量不均匀度比隔室间的小得多。此外,Z 型有利于管路安排。

(5) 隔室平面水流分布

以上论述了膜堆隔室间的水流分布规律,下面将讨论隔室平面的水流分配规律。

内流道的布局和布水槽结构上的差异以及网结构的不均称造成了隔室内水流静压分布的不均匀。表 5-5 数据反映了 SHD-01 型电渗析器隔板平面的静压分布状况。18 个测点测得的大量数据表明:随着水流速度增加,布水槽(进与出)占总压头损失比例增加,而隔网内静压分布不均匀性下降(表 5-6)。

在一定范围内,布水槽长度的变化对总压头损失的影响比布水槽宽度变化显著(图 5-39)。隔板丙比隔板丁的布水槽长 50%,总压头损失增加约 20%。隔板丁比戊的布水槽宽 44%,总压头损失只降低约 5%,而对水流均匀分布无明显影响。因此,为了减少压头损失,布水槽必须有一个最小长度。

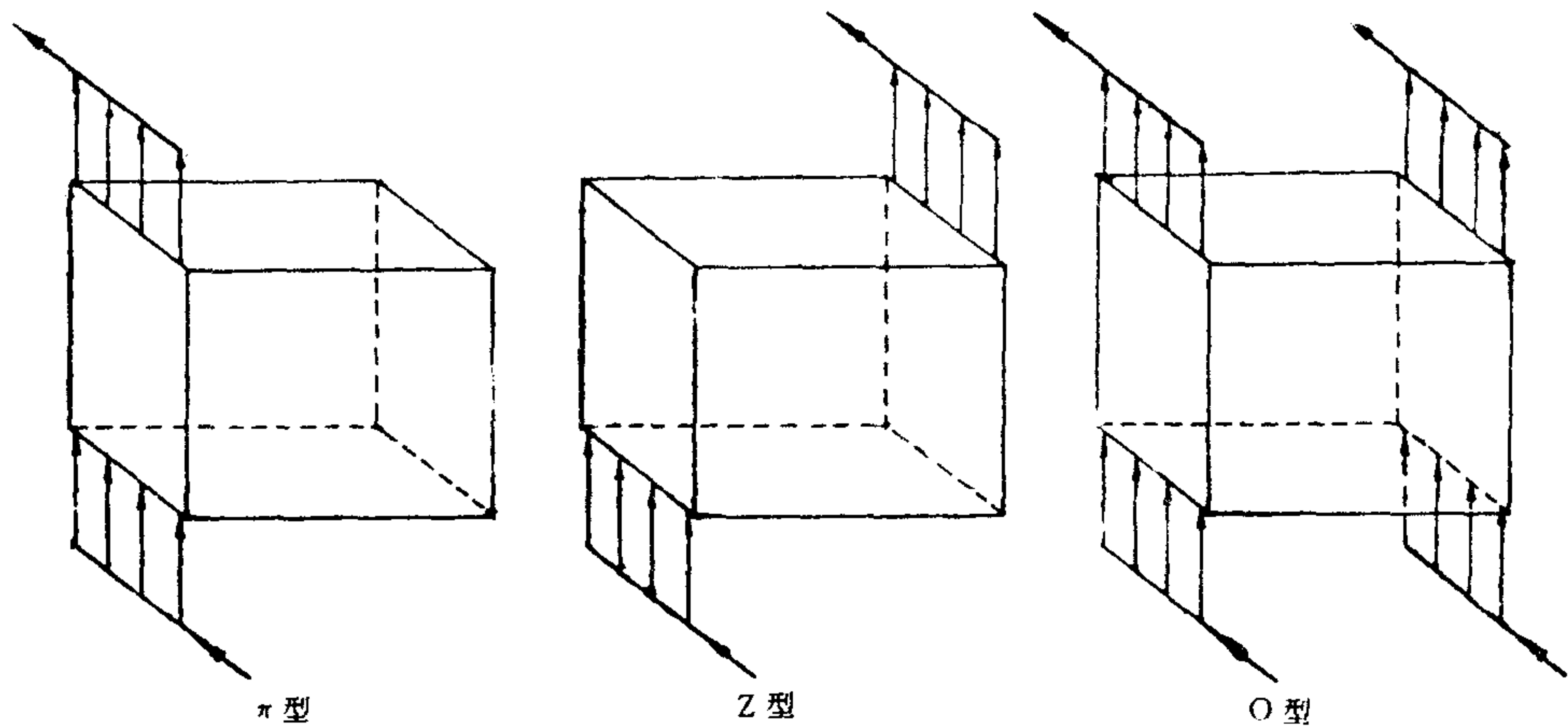


图 5-38 无回路电渗析器水流分、集流类型

表 5-5 电渗析器隔室内的静压分布

内流道孔位置		左	中	右
分水布水槽	入口端	1241	1241	1242
	出口端	1124	1067	1057
网 区	前	837	830	798
	后	384	370	376
集水布水槽	入口端	191	188	139
	出口端	0	10	14

* $v_0=5.2\text{cm/s}$,压强单位为 mmH_2O 。

表 5-6 流速与静压的关系

$v_0(\text{cm/s})$	$\frac{h_1}{h_2}(\%)$ *	网内静压均匀度(%)
2.9	23.0	93.8
4.7	23.8	93.4
5.9	24.4	94.5
8.6	25.3	94.5
11.0	26.2	95.5
12.7	26.5	96.0

* h_1 为布水槽(进和出)压头损失; h_2 为隔室总压头损失。

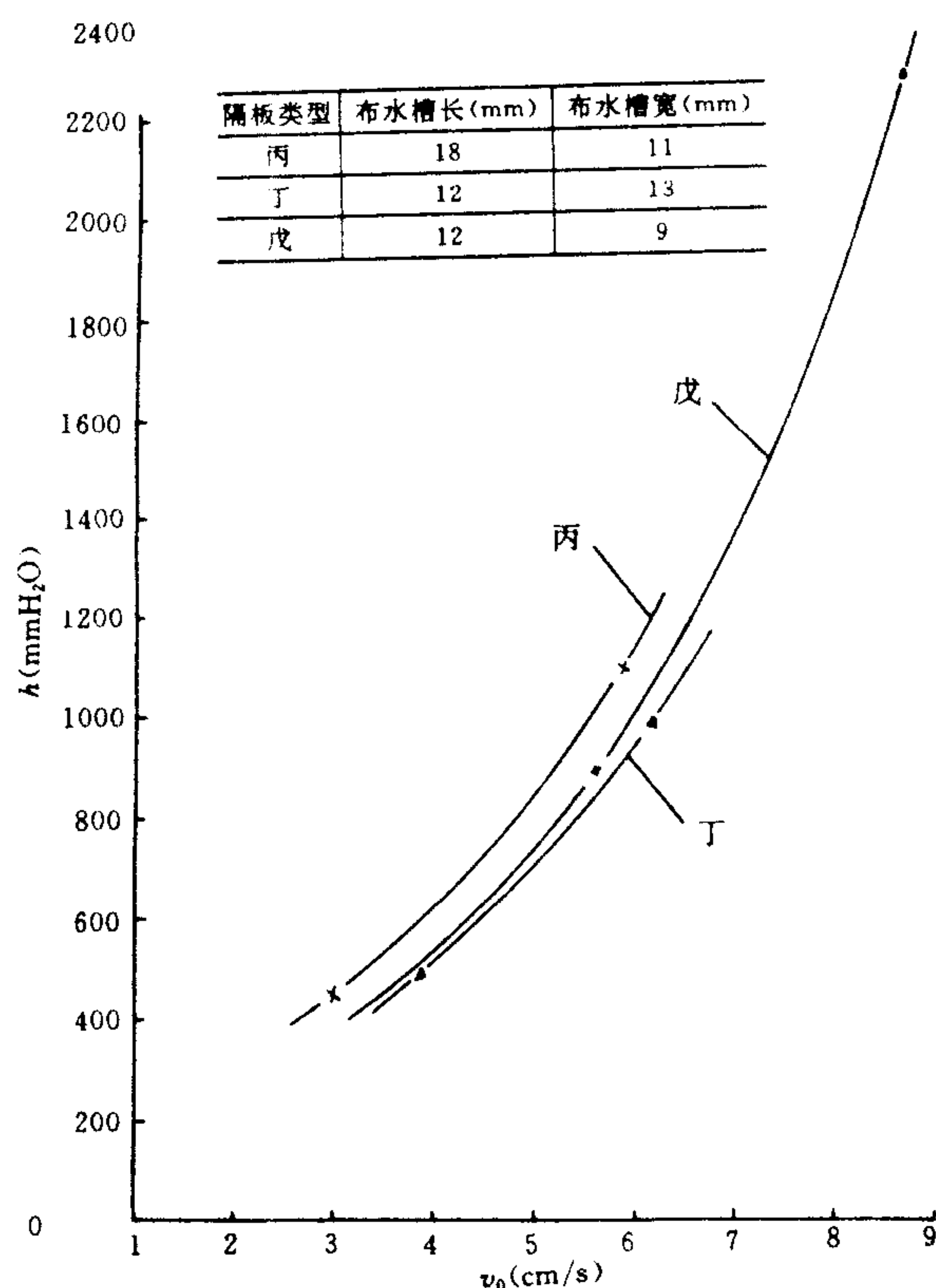


图 5-39 布水槽长、宽对总压降的影响

3. 提高配水均匀度的途径

对实际电渗析器而言,影响配水均匀度的因素很多,除公式(5-64)表明的关系外,还有隔板厚薄不均以及隔板结构上的差异等。如前所述,一切能提高分、集流静压分布曲线相似性的因素均能提高配水均匀度,因此,应该抓住如下环节提高电渗析器的配水均匀度。

(1) 采用不同的配水类型

在分、集流内流道截面积相等,或摩阻占优势的混合型条件下,当 O 型配水时,分、集流静压分布曲线相似性好,因而配水均匀度高。条件允许,应尽量采用 O 型配水。如果做不到 O 型配水,宜采用 Z 型。组装对数少的膜堆可采用 π 型。

可设计成分、集流内流道截面积不相等,使分流道截面积小于集流道截面积,而分流道的糙度大于集流道糙度,以满足摩阻控制型条件,并采用 Z 型配水。

(2) 调整阻力比

一般情况下, $\sigma \geq 7.5$ 就能达到配水基本均匀。这个原则对于 O, Z, π 型配水都适用。设计隔板时,可以通过增加隔板长度或布水槽阻力或增大分、集流道截面积等途径增加阻力比。可是,增大分、集流道面积要受膜面积利用率和漏电率的限制,增加布水槽阻力要多消耗能量。然而,增加隔板长度,不但有利于提高配水均匀度,而且有利于增加脱盐率,因此,发展无回路长流程电渗析器具有实际意义。

(3) 控制膜对数

膜对数越多,内流道越长,则沿程摩阻损失越大,分、集流静压分布曲线的相似性也越差。因此,一个膜堆的对数不宜多。采用小膜堆配水是提高配水均匀度的有效途径。

(4) 开孔调节

如果分、集流器主流道水流的沿程速度无变化,那么式(5-35)中的动量交换项将等于零。在此条件下,倘若分、集流器主流道的摩擦系数(λ)、长度(L)、直径(D)以及液流的重度(γ)和流速(v)分别对应相同,则主流道的沿程静压分布一致。据此,分(或集)流器主流道截面积必须是由大到小(或由小到大)地沿程变化,这在实践上是困难的。根据不可压缩流体压力传递原理,通过增设与主流道并联的附加流道,同样能促进主流道沿程压力均一。

(5) 隔板厚度均一

在推导配水均匀度公式时,我们曾经假设膜堆所有并联隔室的阻力相等。实际上并非如此,不但隔室之间存在着厚薄不均问题,而且同一张隔板的某些部位也存在着厚度上的差异。在上百对并联的过水隔室中,厚度越小的隔室,水流阻力越大,过水量越少。因此,对隔板加工精度要求很高。加工好的隔板还必须进行挑选,尽量做到每台电渗析器所有隔板厚度均一,同一张隔板框和网的各个部位厚度均一。

(6) 格网结构均匀

布水槽和网结构上的差异是引起隔室平面水流分布不均的重要原因,因此,各布水槽结构应同一,网眼尺寸应均匀一致。

三、电渗析器设计要则

设计电渗析器时,必须考虑下列因素,综合平衡,以求最佳效果:①密封性;②膜有效面积;③配水均匀性;④隔网搅拌效果;⑤水头损失;⑥电耗;⑦产量;⑧水的利用率;⑨加工条件等。

1. 隔板设计

(1) 等级划分

以隔板面积为量度,划分大、中、小型隔板:

大型隔板面积 $>1\text{m}^2$;

中型隔板面积 $=0.5\text{—}1\text{m}^2$;

小型隔板面积 $<0.5\text{m}^2$ 。

(2) 密封周边

大型隔板:30—40mm;

中型隔板:20—30mm;

小型隔板:15—20mm。

(3) 布水孔

布水孔主要有圆形、椭圆形和矩形,其孔面积按下述原则确定:

$$\sigma = \frac{h_{av}}{|h_g - h_d|} \geq 7.5 \quad (5-59)$$

无回路隔板的内流道孔数目越多,越有利于布水均匀,但不宜过多,以免减少有效利用面积,一般 200×600 (或 400)mm隔板的内流道孔数为6个, 400×1600 (或 800)mm隔板为

8个, 800×1600mm 隔板为 10—14 个。

布水孔间距为:

大型隔板: 22—25mm;

中型隔板: 18—22mm;

小型隔板: 14—18mm。

(4) 长宽比例

以 1:1—4:1 为适宜。

(5) 厚度范围

以 0.5—2.0mm 为适宜。厚薄要均一, 误差必须小于±5%。

(6) 流程长度

有回路: 3—5m;

无回路: 0.5—2m。

(7) 流速

隔室内液流应处于过渡型流态。在保证密封等条件下, 水流速度可在 4—20cm/s 范围内选择。

(8) 最大承压能力

承压能力与密封性能相适应, 最大承压能力为 0.3MPa。

(9) 有回路流水道间筋宽

大型: 18mm;

小型: 6—10mm。

(10) 有效利用面积

有回路: 55%—65%;

无回路: 65%—80%。

(11) 网结构选型

在常用流速下, 选用网眼无因次尺寸 $\frac{1x}{d} = 6.5$ 左右, 双层网结构比单层网好。

(12) 网框匹配

对框网形式隔板, 网厚度应稍大于框厚度, 对常用绞织网, 一般取

$$\frac{\text{网厚}}{\text{框厚}} \approx 1.05—1.10$$

(13) 布水槽

常用布水槽类型有四种, 槽内流速为 2—3m/s, 槽宽成喇叭型。

沟槽式: 槽宽 1.5—2.0mm, 槽深 1—1.5mm (铣留底板厚度 $\geq 0.5\text{mm}$)。

网式: 槽网结构与隔室网结构相同, 亦可不同 (槽网结构比隔室网结构致密些), 但两者厚度应相同。

启开式: 槽宽 1.5—2.0mm。

通道式: 槽宽 2—3mm。

2. 极框(配水框)设计

极框结构必须使极室内水流呈湍流状态, 并有利于排出沉淀和气体。框内可加筋, 以增加强度。朝膜面一侧可镶多孔板, 以保持平整, 避免损坏膜。框内亦可填装大孔眼塑料网, 靠

膜侧放一层小孔细网,以促进水流湍动和保护膜。

极框的结构应与浓淡水隔板结构相似,即流程长度、水流方向、压力分布基本相同,以减少极室与浓淡水间的压差,否则容易使隔板变形,损坏膜。框内流速一般为 $20\sim 50\text{cm/s}$ 。

配集管内进、出水水流速度可取 $1\sim 2\text{m/s}$,配水框厚度可在 $15\sim 50\text{mm}$ 内选择。

3. 保护框设计

结构与极框或隔板相似,厚度范围 $5\sim 20\text{mm}$,多在海水淡化中应用。

4. 多孔板设计

多孔板孔径 $8\sim 15\text{mm}$,在保证有足够强度的前提下,孔间距越小越好,一般为 $1\sim 3\text{mm}$ 。孔眼可布成梅花形,板厚约 5mm 。

为了减小极框厚度并便于组装,可把多孔板镶嵌在极框内,但两者必须处在同一平面上。

5. 锁紧件设计

应按标准计算方法选择螺杆粗细及锁紧板的规格形式。一般锁紧力取 5kg/cm^2 左右。钢锁紧板厚度一般为 15mm 左右。

第四节 电渗析器安装

一、电渗析器的组装形式

电渗析器中一对电极之间的所有膜对称一级;一级中水流方向相同的膜对称称为水力学段。在一台电渗析器中,级、段可以并联、串联或并-串联结合以形成多种组装形式。下面叙述一台电渗析器的各种组装形式都以一台整流器供电为前提。

1. 并联组装

并联组装形式有一级一段、二级二段和多级一段几种(见图 5-40)。

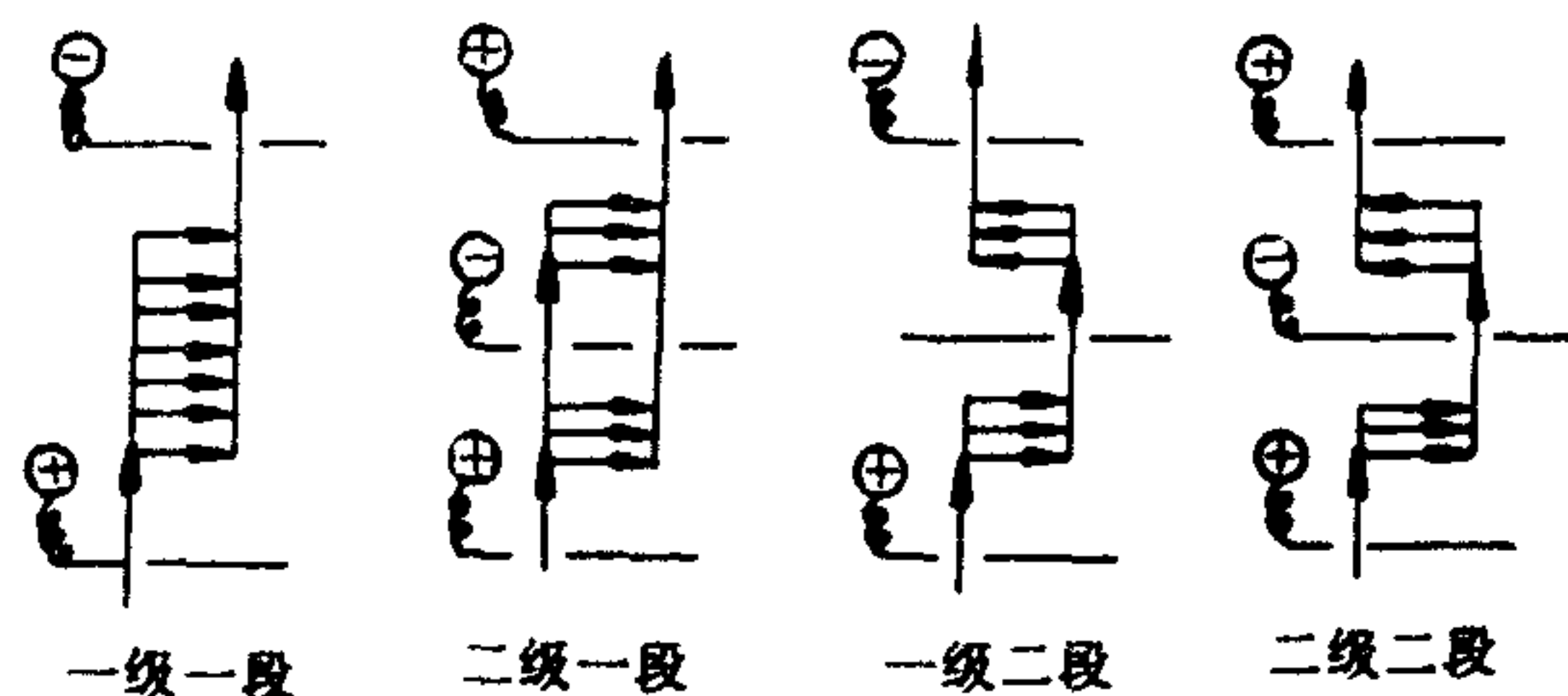


图 5-40 电渗析器的组装形式

图中箭头为液流方向

(1) 一级一段

一台电渗析器的一对电极之间只有一个水力学段的称为一级一段。一级一段的组装形式是电渗析器的最基本的组装形式。这种组装形式的特点是:产量与膜对数成正比,脱盐率

取决于一张隔板的流程长度。由无回路隔板组装的大、中产量的电渗析器均采用这种组装形式。当一台一级一段电渗析器达不到成品水水质要求时,就得将多台电渗析器串联成一个系列。

(2) 二级一段

一台电渗析器的两对电极之间的膜堆水流方向一致的称为二级一段。二级一段的组装形式与一级一段相似,不同之处是在膜堆中增设了中间电极,中间电极可作共电极,供两个膜堆使用,整流器的额定输出电压可以相应减小。

(3) 多级一段

一台电渗析器多对电极之间的膜堆水流方向都一致的称为多级一段。这种组装形式的特点是产量特大,操作电压低,仅为单级端电压。例如 ZHD-08 型电渗析器四级一段,总装 600 对膜,产量达 $60-70\text{m}^3/\text{h}$ 。

2. 串联组装

串联组装形式有一级二段、一级多段、二级二段和多级多段几种。

(1) 一级二段或一级多段

在一台电渗析器的一对电极之间的膜堆中,水流方向只改变一次的叫一级二段,水流方向改变多次的叫一级多段。其水流方向的改变借助于膜堆中的倒向隔板。这种组装形式的优点是可以减少电极和外管道。缺点是在段与段之间的膜两侧内,一侧的进水部位压力高,正好对着另一侧压力低的出水部位。因此存在水流压差,致使隔板和膜容易变形,造成流水不均,容易发生极化沉淀。增加导向部位隔板的厚度,以增加隔室流量,有助于克服这一缺点。各段的组装对数可相同,也可不同,前者的流速相等,但极限电流密度较低。由于各段的操作电流相同,而原水浓度却逐段下降,因此组装时可通过调节各段的对数使后一段的对数比前一段少,以增大流速,提高极限电流密度,这样各段极限电流密度基本相等,防止后段先发生极化。

这种组装形式的串联段数要受电渗析器的承压能力限制,它适用于产量较小而单段脱盐又达不到目的的一次脱盐流程电渗析器。

(2) 二级二段或多级多段

在一台两对电极或多对电极的电渗析器中,同一膜堆内的水流方向相同,相邻膜堆内的水流方向相反的组装形式叫做二级二段或级段数相等的多级多段。这种组装形式的优点是操作电压低,水流流程延长,膜堆密封性能较好,但由于电极数量增加,导致配件增加和电耗增加。

中间电极一般为公共电极,电渗析器的操作电压为单级端电压。与一级一段比较,可在较低的电压下操作。各级的组装对数既可相同,也可不同。

日产 5t 淡水的 DHD-02-5 型电渗析海水淡化器的组装形式属级段数不等的多级多段电渗析器。该电渗析器二台总组装对数为 290,四级十一段串联。第一级有五段,第二、三、四级均有两段。各级的组装对数如下:

第一级(一台)	45+45+41+33+20(对)
第二级	17+17(对);
第三级	18+18(对);
第四级	18+18(对);

其总脱盐率达 98.5% 以上。

这类组装形式的串联级、段数同样受电渗析器承压能力的限制。它的特点是脱盐率高，适用于单台电渗析器一次脱盐工艺流程。

3. 并-串联组装

这种组装形式也是一种常见的组装形式，它能发挥并联和串联脱盐的优点，以满足对产量和水质的要求。例如四级二段，第一级的膜堆与第二级的并联，第三、四级的膜堆并联，然后两者再串联。它适宜于中小产量一次脱盐工艺流程的电渗析器。不论是单台电渗析器的组装，还是多台电渗析器的连接，均可采用并-串联脱盐形式。

二、电渗析器的组装方法

1. 组装方法

(1) 一级一段

这种组装方法见图 5-1，若阳极在下方，对膜堆而言，则阳膜上面都是浓水室，阴膜上面都是淡水室。若阴极在下方，情况正好相反。

(2) 一级多段

一级多段与一级一段组装方法的区别是，段与段之间要装上倒向隔板，且倒向后边的隔板常用厚隔板（以增大流量，减小水流逆向压力差的不良影响）。例如某段的组装对数为 50 对，当装到 49 对半时，上面一张正好是阴膜，则需放上一张相应的改向的淡水隔板（它无进浓水的内流道孔，正好堵住浓水进入）。再放上相应的膜后，就装完了这一段，共 50 对膜，接着放上一张厚的改向浓水隔板（正好堵住淡水进入），这是下一段的第一个隔室。接着放上相应的膜，放上一张厚的淡水隔板，其后按常规组装。其他段的组装按此类推（见图 5-8）。

(3) 多级多段

在掌握一级多段组装方法的基础上，只要明白以下要领，就可以把一台多级多段的电渗析器组装起来：

1) 各级之间用多孔板或极框倒向；

2) 有公共电极时，在其前后两级的膜堆中，由下而上膜的排列顺序不变，隔板的排列顺序正好相反，这一点是要特别注意的。

(4) 多级多段的并-串联

它与多级多段组装方法唯一的差别是：并联级之间不装倒向多孔板或极框，即多孔板和极框具有与隔板同样的内流道进出水孔。

三、电渗析器的放置形式

电渗析器的放置形式有三种：平放、侧放和立放。除小型电渗析器外，侧放很少采用。隔板的平面与水平面平行者属于平放。隔板的平面与水平面垂直则有两种情况：水流方向与水平面垂直者称为立放，水流方向与水平面平行者叫做侧放。图 5-41 为平放电渗析器，图 5-42 为立放电渗析器。

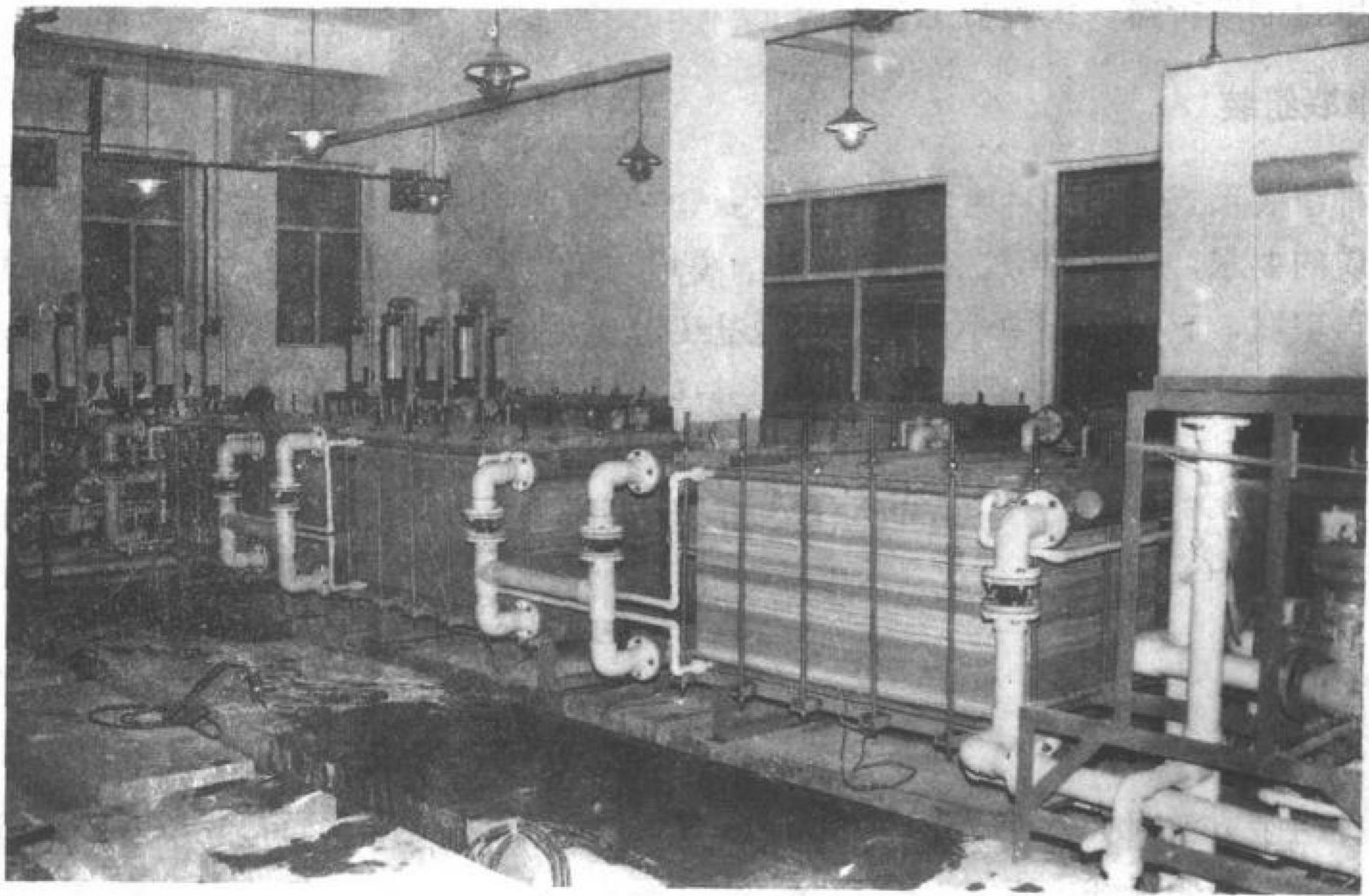


图 5-41 平放电渗析器

三种放置形式都有自己的优缺点,对于无回路电渗析器,实践证明,立放的水流流动和压差分布比侧放和平放时的均匀,气体容易排出,极限电流密度较高(见表 5-7)。平放则组装方便,可向上发展,占地面积小。有回路电渗析器立放和侧放时的优点不如无回路电渗析器那样明显。

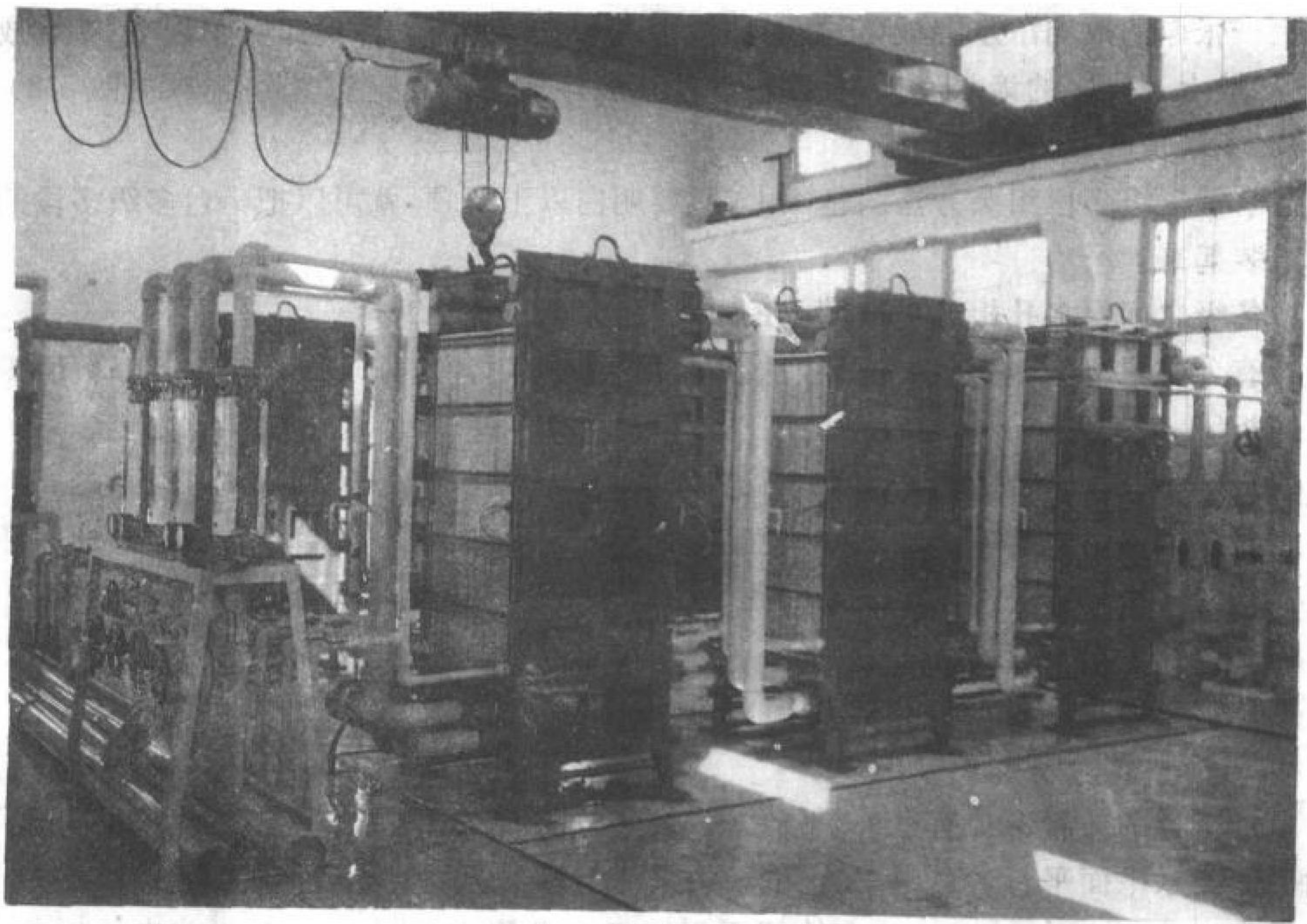


图 5-42 立放电渗析器(三台串联)

表 5-7 电渗析器放置形式对其性能的影响^[13]

对比 项目 放置 形式	极限电流密度 (mA/cm ²)	极限电压 (V)	极限状况下 膜对面电阻率 (Ω·cm ²)	淡室流速 (cm/s)	脱盐范围 (mg/L)	脱盐率 (%)	实验水温 (℃)
立放	20.02	60	0.094	5	5018--3994	20.4	17.8
侧放	17.84	58	0.102	5	5010--4116	18.0	18.8

四、电渗析器直流电路类型

一台电渗析器的直流电路联接方法可有多种。在电渗析器中，一个电学级为基本供电单元。对多级电渗析器来说，可根据工艺要求和整流器的容量采用级间并联或串-并联电路。

1. 单级电渗析器电路

这种电路如图 5-43 所示，虽然非常简单，却是其他复杂电路的基础。

2. 多级电渗析器并联电路

这类电路如图 5-44 所示，其特点是：①使用一台整流器；②每级电压相等，即等电压操作。

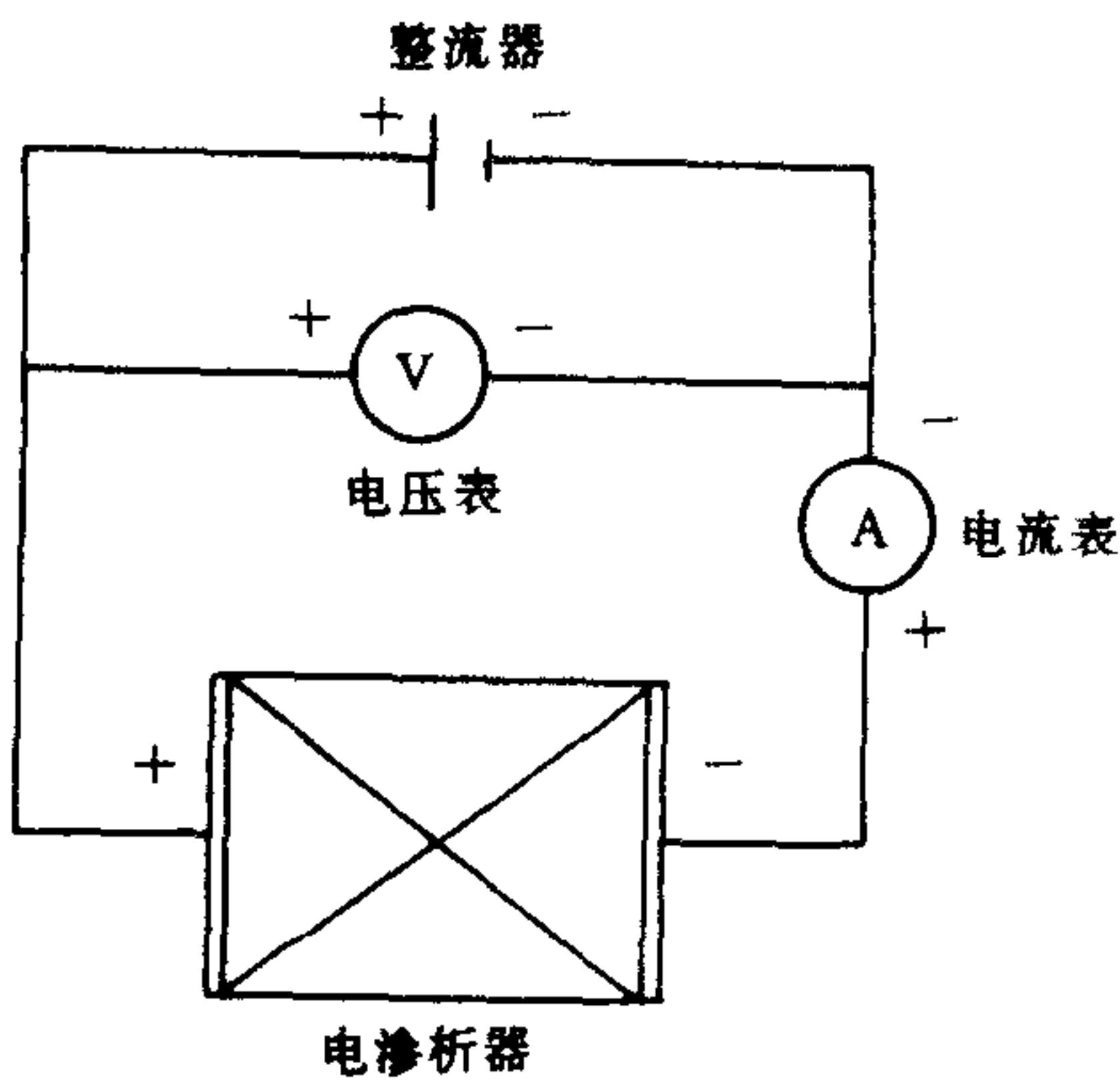


图 5-43 单级电渗析器直流电路

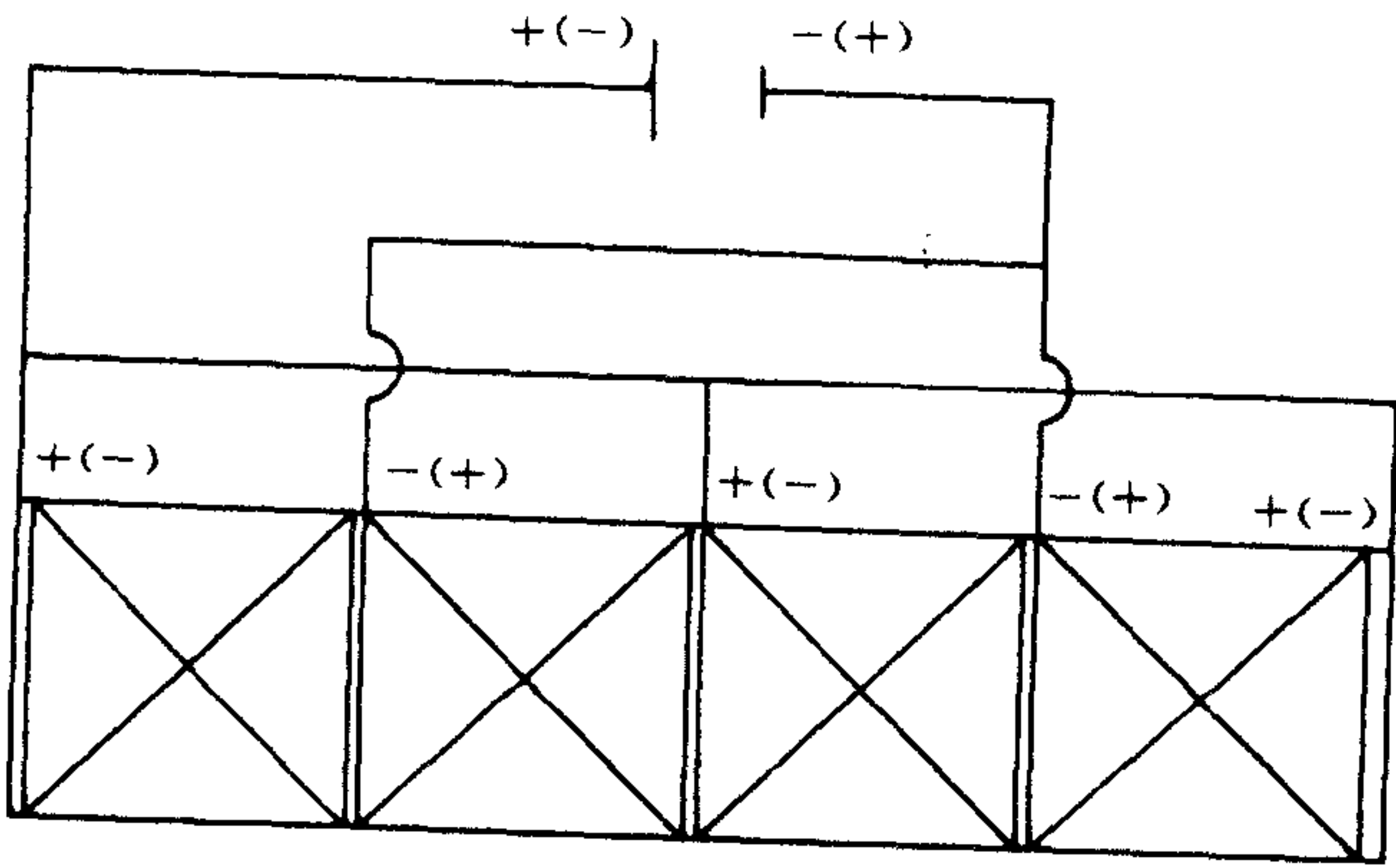


图 5-44 一台四级电渗析器直流电路

3. 串-并联电路

串-并联电路又叫复联电路，如图 5-45 所示。这类电路既可用于一台多级电渗析器，也可用于多台多级电渗析器，而整流器只需一台。图 5-46 为日产 5t 淡水的电渗析海水淡化器电路。第一级为一台电渗析器，第二、三、四级为另一台，其二、三、四级并联后与第一级串联，并附有倒换电路线路。

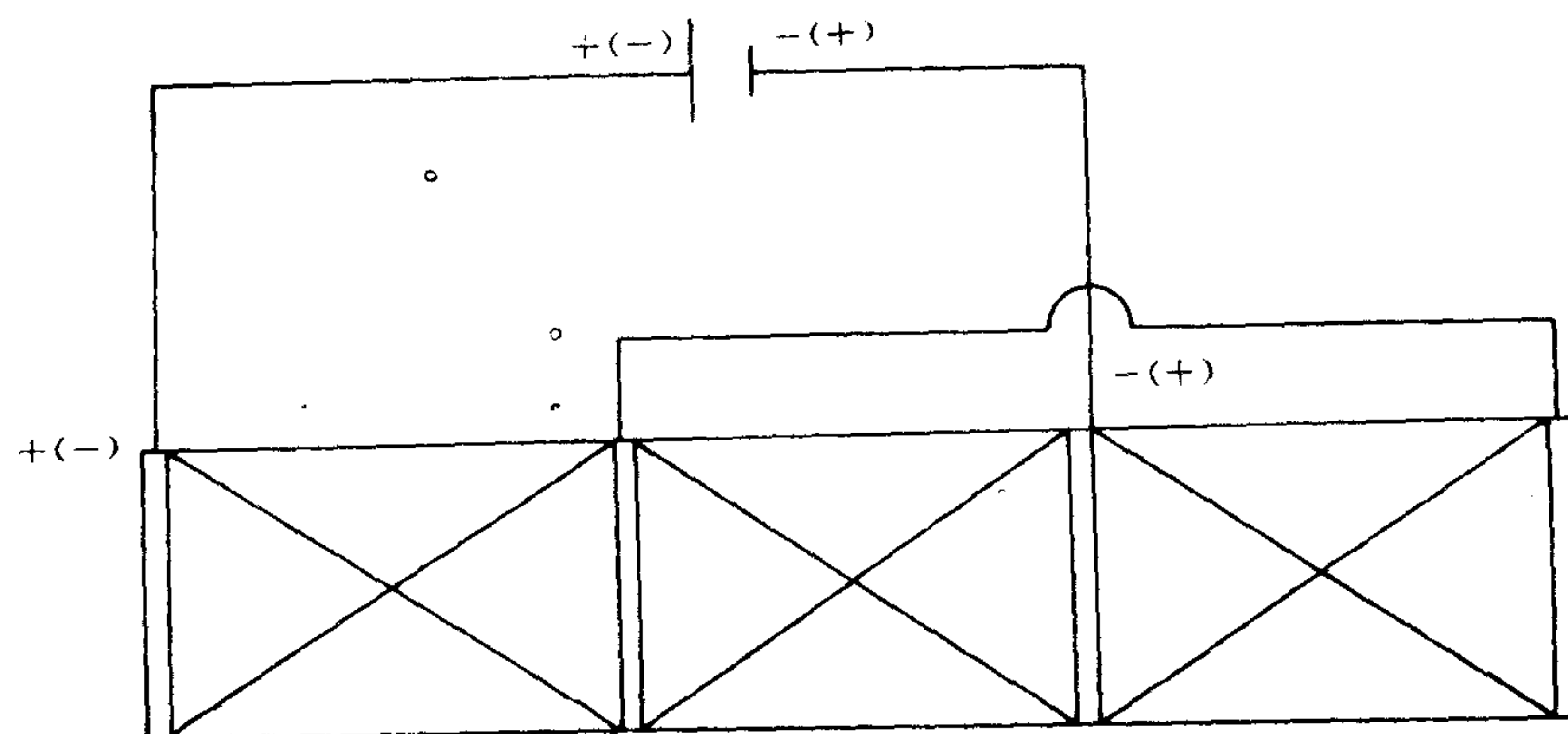


图 5-45 一台三级电渗析器直流电路

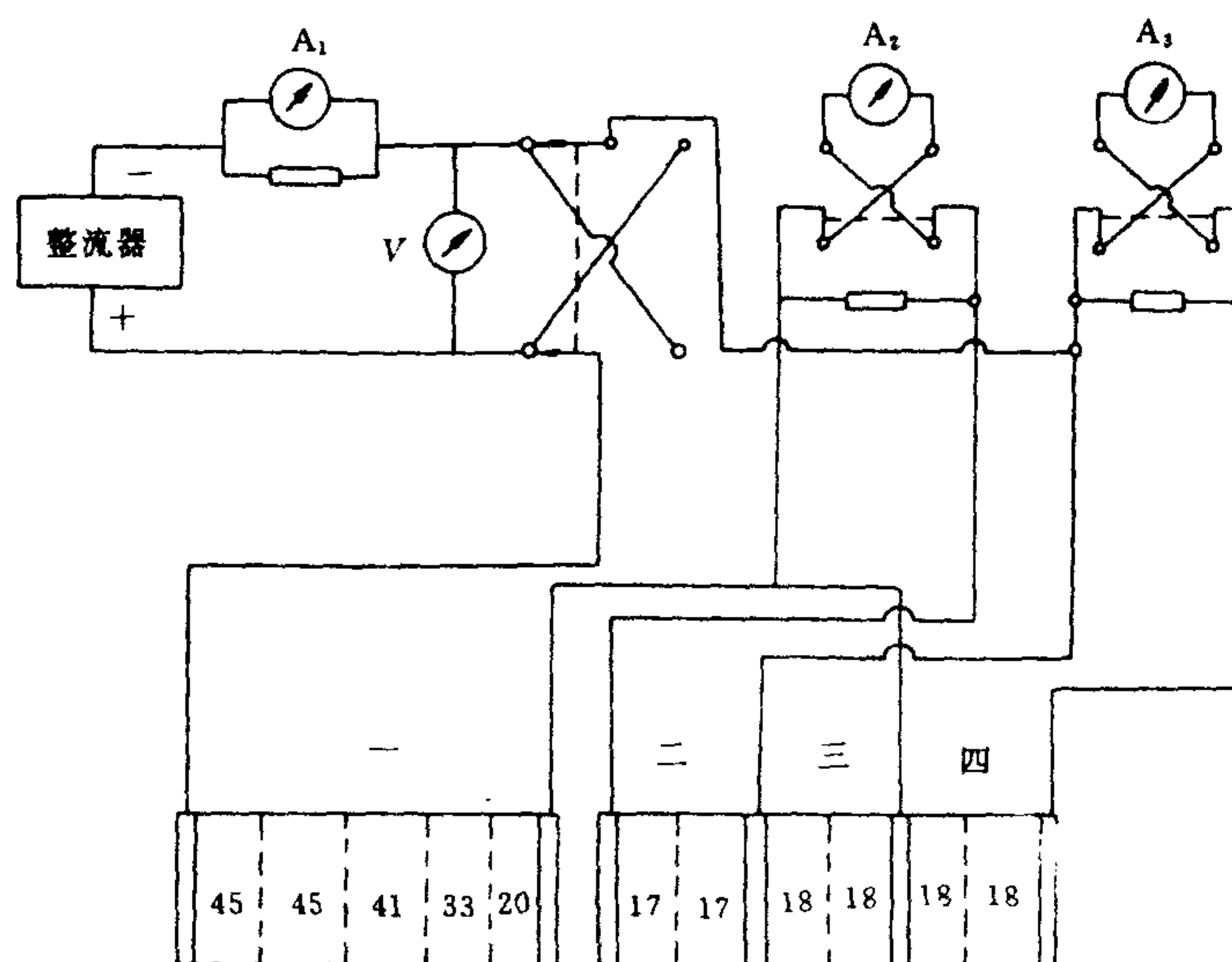


图 5-46 DHD-02-5 型电渗析海水淡化器直流电路

第五节 电渗析装置的漏电与节能途径

电渗析技术与其他脱盐技术竞争的关键问题在于能耗。电渗析技术的发展应以大幅度地降低过程能耗为主要目标。本节主要讨论电渗析应用过程的漏电问题,并综述电渗析装置的节能途径。

一、漏电成因^[13]

1. 漏电电路

在电渗析过程中,输入电渗析器的直流电一部分通过离子交换膜的有效脱盐面积构成主电路,即有效的脱盐直流电路,另一部分则因形成旁路而泄漏,即无效电路。漏电电路的存在是产生漏电的原因。电渗析是处理电解质溶液的装置,所有水路系统均能构成漏电电路。

图 5-47 为电渗析装置漏电示意图。 I_1 为主电路的电流强度, I_2 为旁路电流强度,整流器输出总电流强度 $I_0 = I_1 + I_2$ 。

定义漏电率 j 为

$$j = \frac{I_2}{I_0} \times 100\% = \frac{I_0 - I_1}{I_0} \times 100\% \quad (5-60)$$

漏电电流是不能避免的,对于苦咸水脱盐来说,漏电率允许 5% 左右。

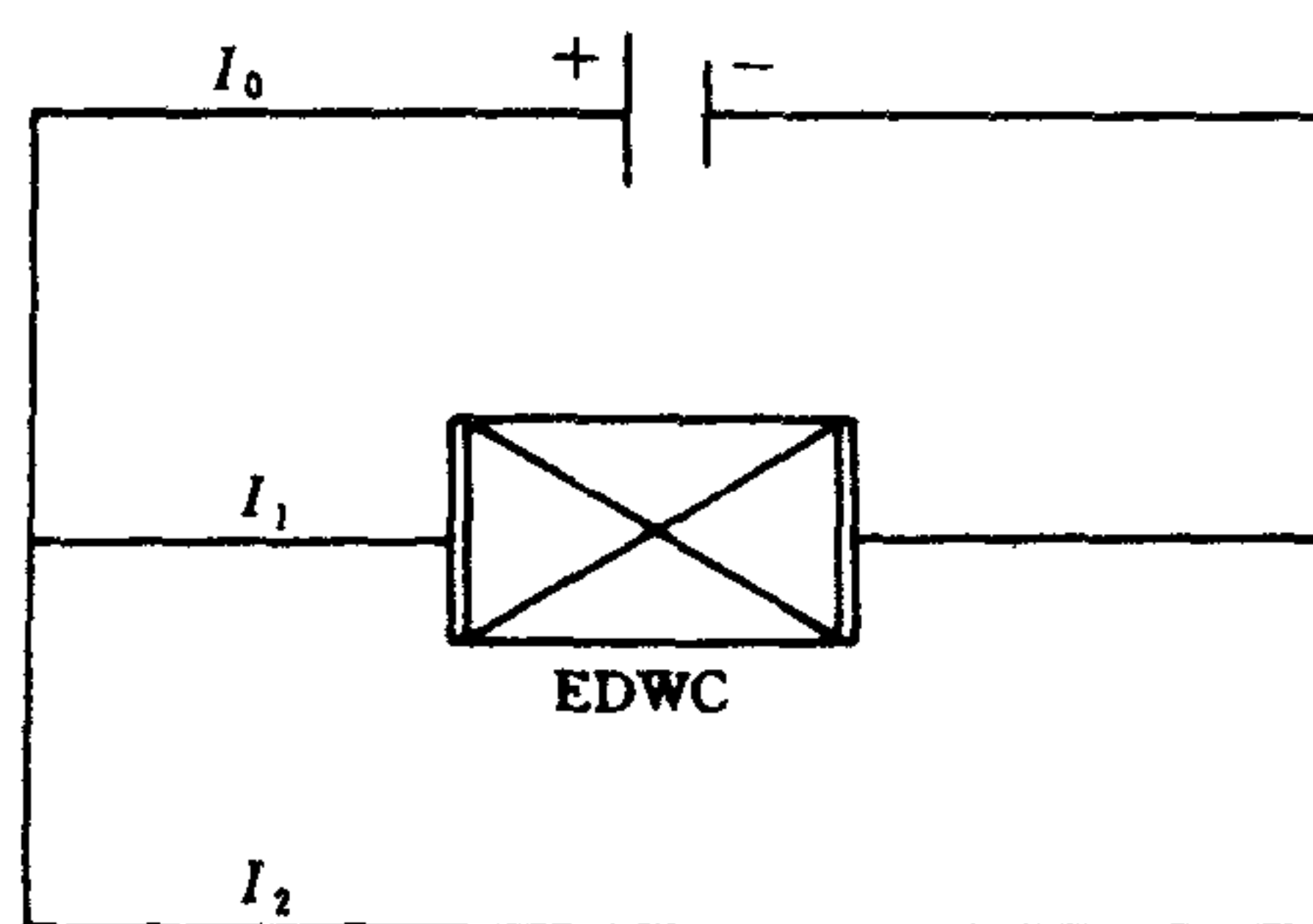


图 5-47 电渗析装置漏电示意
(EDWC:电渗析器工作室)

(1) 电渗析器内漏电电路

电流通过工作室时,电流会通过布水槽和集水槽流向膜堆内布水和集水流道,内流道便构成了漏电电路。有多少个内流道,就存在多少条漏电电路。

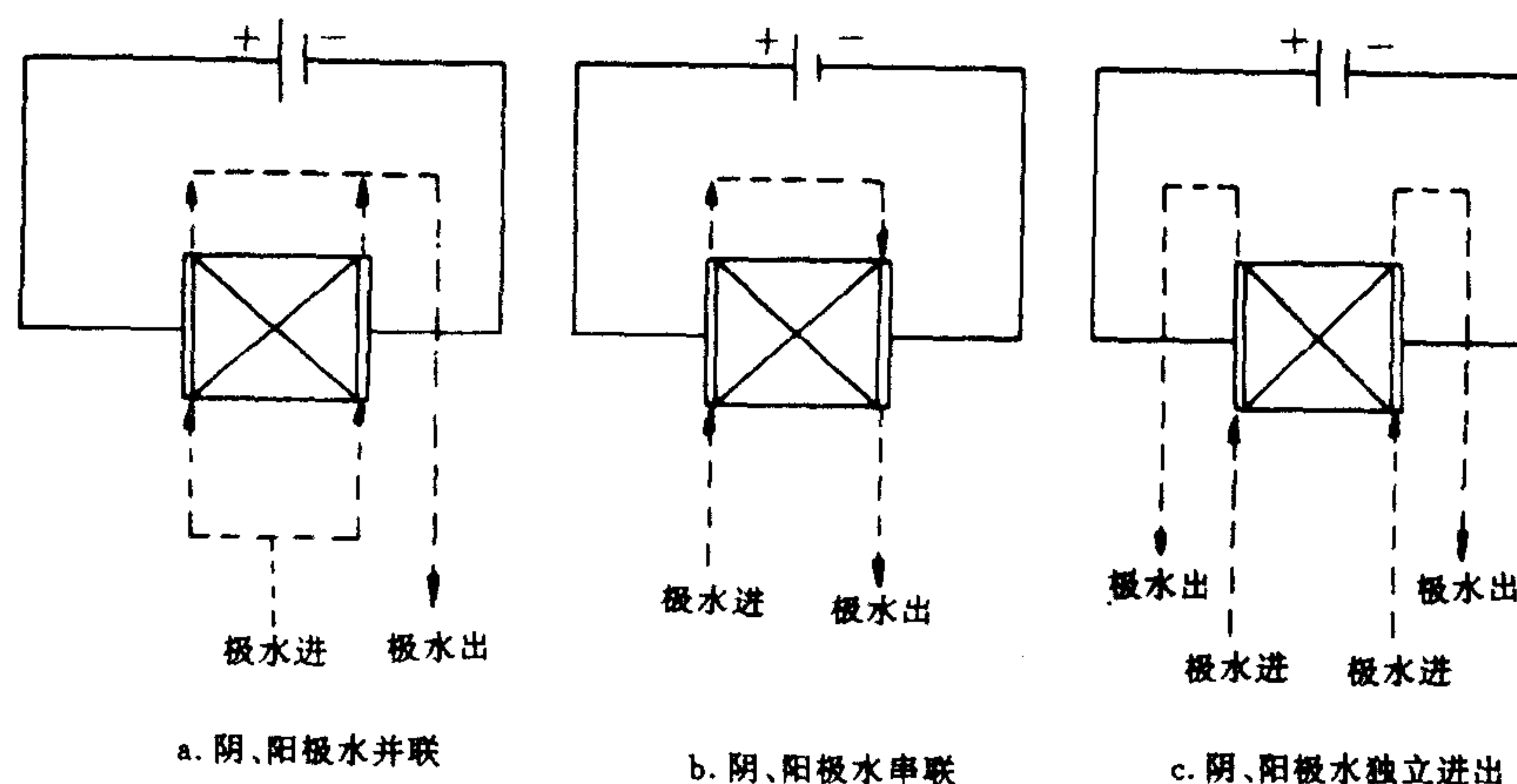


图 5-48 极水连接方式与漏电电路

(2)电渗析器外漏电电路

图 5-48 示出了极水系统的水路连接方式。三种方式中,图 a 中形成两条漏电电路,图 b 中形成一条漏电电路,图 c 中没有。浓、淡、极系统接地(水池接地或膜堆漏水接地,或浓水与极水排入地沟接地)形成漏电电路。另外有溢流的循环工艺流程本身也是漏电电路。

2. 影响漏电率的主要因素

电渗析器的漏电率 j 是下列因素的函数

$$j = f(G,C,v,Z)$$

式中, G ——电渗析器结构;

C ——溶液浓度;

v ——流速;

Z ——外管路特征。

(1)膜堆结构

由于漏电电路上的电阻随内流道孔面积增大而减小,主电路电阻亦随工作室面积增大而减小,因此, j 随内流道孔面积增大而增大,随工作室面积与内流道面积之比率增加而下降。显然,增加布水槽电阻有利于减少漏电。另外,隔板网对水流的搅拌混合作用越强, j 越小。

膜电阻是主电路的电阻之一, j 随膜电阻增加而增大。

(2)溶液浓度

漏电测量电路如图 5-49 所示,表 5-8 是实验结果。

表 5-8 浓度和流速对漏电率的影响

内流道入口流速 (cm/s)	工作室流速 (cm/s)	浓度 (mg/L)		浓、淡液进口 浓度比率	漏电率 (%)
		淡液进口	浓液进口		
69.1	2.68	975	975	1	2.8
69.1	2.68	1700	1700	1	3.1
69.1	2.68	3400	3400	1	3.6
69.1	2.68	5500	5500	1	4.9
69.1	2.68	14200	14200	1	5.8
69.1	2.68	44	645	14.7	28.0
68.7	2.66	44	1100	25.0	30.7
69.1	2.68	42	1700	40.5	33.6
71.4	2.77	40	3450	86.3	38.2
92.2	3.57	975	975	1	2.3
69.1	2.68	975	975	1	2.8
46.1	1.79	975	975	1	3.2
82.9	3.21	44	645	14.7	26.9
69.1	2.68	44	645	14.7	28.0
46.1	1.79	44	645	14.7	30.1
65.9	2.55	3450	44	78.4	9.4
49.3	1.91	3450	44	78.4	8.7

* 实验是在 SHD-01 小型电渗析器上做的,组装对数为 100。

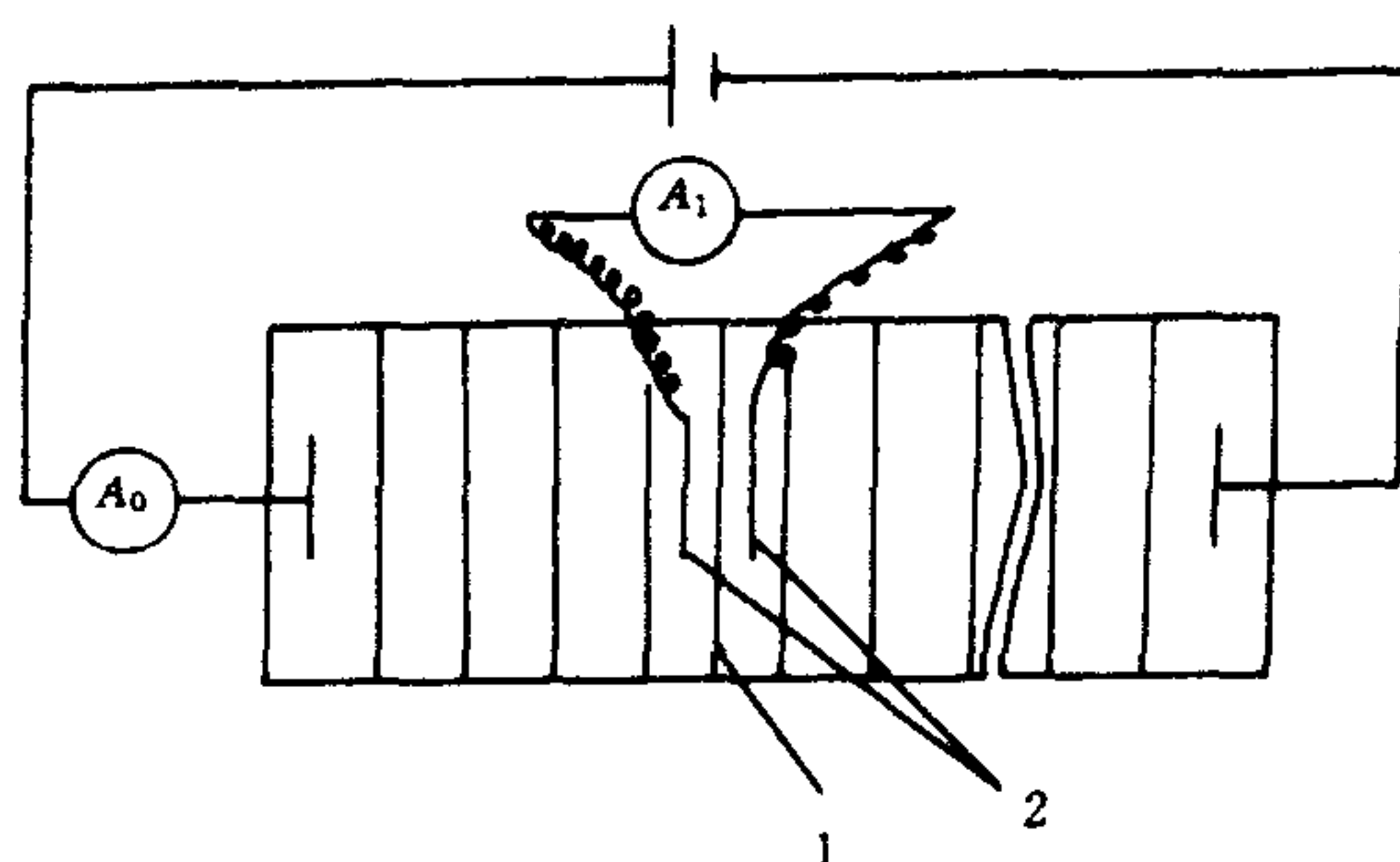


图 5-49 漏电测量电路示意

1. 绝缘隔板; 2. 内电极; A_0 —总电流表, A_1 —工作室电流表

分析表中数据, 浓度变化对漏电率的影响如下: ① j 随原水浓度增加而有所增加; ② 浓、淡液浓差增大, 对 j 的影响特别显著。如果浓室进液浓度大于淡液, 当浓、淡室进液浓度比率达 86 倍时, 则 j 接近 40%。

究其上述结果的原因是: ① 膜堆电阻由溶液和膜电阻组成。随着原水浓度增加, 膜的电阻所占比率上升, 因而主电路电阻减小的幅度不如漏电电路的大; ② 当浓液浓度大于淡液时, 则主电路电阻大, 漏电严重。

(3) 操作条件

在正常操作条件下, 对一台电渗析装置而言, 主电路和漏电电路的电阻基本上都是定值。但操作不当, 发生极化或沉淀时, 工作室内扩散层电阻和膜电阻会变得很大, 因而通过漏电电路的电流相应增大, 漏电率急增。

(4) 流速

当浓室的进液浓度大大地超过淡室的进液浓度时, 主电路电阻主要为淡室电阻。在淡室电阻中, 扩散层电阻又占较大的比例。增加流速时, 能有效地减少淡室扩散层电阻, 因此主电路电阻随之明显下降, 故 j 值随流速增加而下降。如果浓室进液浓度远小于淡室的进液浓度, 主电路电阻则主要表现为浓室的溶液电阻, 淡室扩散层电阻是次要的。这时, 同样增加流速, 漏电电阻则同样降低, 但主电路电阻不会明显下降, 因而 j 值随流速增加而有所增加。

二、降低能耗的途径

实践中可以采取如下行之有效的办法达到降低能耗的目的。

(1) 选用电阻小的离子交换膜

(2) 减小隔板厚度

理论和实践表明, 减小隔板厚度, 膜堆电阻大大下降, 脱盐效果明显增加, 电渗析器体积相应缩小, 因此有效地降低能耗。

(3) 选择良好的隔板网

隔板网的质量对能耗有明显影响, 网结构不同, 能耗也不同, 应选择搅拌效果好而能耗小的隔板网。

(4) 缩小浓、淡室液流的浓差

浓差越大, 则漏电越甚, 电流效率越低。因此可适当控制浓、淡隔室间的浓度差。

(5) 缩小极区厚度

应尽量缩小极区电压降在总电压降中的比例, 以提高电压效率, 减少能耗。

(6)适当提高水温

提高水温有两个作用:粘度降低、扩散系数增加。在同样条件下,20℃的扩散层厚度约为70℃的3倍。因此,有余热可供利用的地方应适当提高原水温度。

(7)合理设计电渗析器及装置工艺流程

设计电渗析器及其工艺流程时,除考虑上述外,还应该采取频繁倒极、强化水质预处理措施,并注意提高膜堆配水均匀度和减少漏电率。隔板布水孔面积增大,配水越均匀,而漏电也随之增大,应在两者之间选用最佳设计值。

(8)合理运行操作

电渗析器应在适宜的操作条件下运行,避免极化、沉淀和膜污染。

参 考 文 献

- [1] 渡部忠行,1980,かん水采取(采かん)工程,日本海水学会志,34(2):79.
- [2] Patent 328225 U. S. A.
- [3] Levich, V. G. , 1962, Physicochemical Hydrodynamics, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J. .
- [4] Zhong, X. W. et al. , Effect of characterizations of spacer in electrodialysis cells on mass transfer, *Desalination*, 46:243—252.
- [5] 张维润等,1981,电渗析隔网的试验研究,水处理技术,7(4):1—4.
- [6] 张维润等,1982,电渗析隔网的试验研究,水处理技术,8(4):14—20.
- [7] 钟学文等,1983,隔网结构对电渗析器性能的影响,水处理技术,9(1):36—41.
- [8] 钟学文等,1984,隔网结构对电渗析器性能的影响,水处理技术,10(3):23—27.
- [9] 张成芳等,1980,径向反应器流体均布设计的研究(1),化学工程,(1):98—112.
- [10] 陈培祺、胡兆银,1980,电渗析器均匀配水探讨,海水淡化,6(2):36—43.
- [11] 胡兆银等,1985,电渗析器布水集水规律的研究,水处理技术,11(特辑):90—95.
- [12] Zhong, X. W. , et al. , 1985, Experimental study of flow distribution features in the electrodialyzer, *Desalination*, 56:413—419.
- [13] 钟学文等,1985,电渗析装置的漏电率,水处理技术,11(6):42—44.

第六章 电 渗 析 电 极

第一节 电极的作用及电极反应

一、电 极 的 作 用

电渗析过程与电解过程一样,都需要电极。电极分为阳极和阴极。阳极和阴极分别与直流电源的正极和负极相接,则在两极间的电解质溶液中形成直流电场。电极实际上是第一类导体和第二类导体的“桥梁”。在电解槽或电渗析器的外电路上,导电是由电子运动引起的;而在电解质溶液中,导电则是完全由离子的运动引起的。导电从电子型转变为离子型。或从离子型转变为电子型。这些变化的发生只能在电极上进行。

可以用大家所熟知的电解 NaCl 水溶液来说明。如图 6-1,接通直流电源后,电解质溶液中的阳离子(Na^+ , H^+)流向阴极,阴离子(Cl^- , OH^-)流向阳极。当阳离子流向阴极时,由于阴极有多余的电子,阳离子就会得到电子。 Na^+ 的电位比较高,不能得到电子。这时,只有 H^+ 得到电子,并变成氢原子,两个氢原子结合组成一个氢分子,从阴极上释出。当阴离子流向阳极时,由于阳极有失去电子的倾向,阴离子所带的电子容易失去,使其流向直流电源的阳极。这时 Cl^- 容易失掉电子,两个氯原子结合成一个氯分子在阳极上释出。这样就完成了电子型导电和离子型导电的相互转换过程。由此看来,电极有两方面的作用:一方面,它是电子的传递介质,电极反应中涉及的电子能通过电极和电路传递,使得氧化还原反应可以分别在阳、阴极上运行;另一方面,氧化还原反应又发生在电极表面。这样,由于电极反应的发生,在两极之间的电解质溶液中形成一个直流电场,使离子在直流电场的作用下作定向运动。同样,在电渗析器中,通过电极引入直流电源,引起电极反应,成为电渗析过程的驱动力。

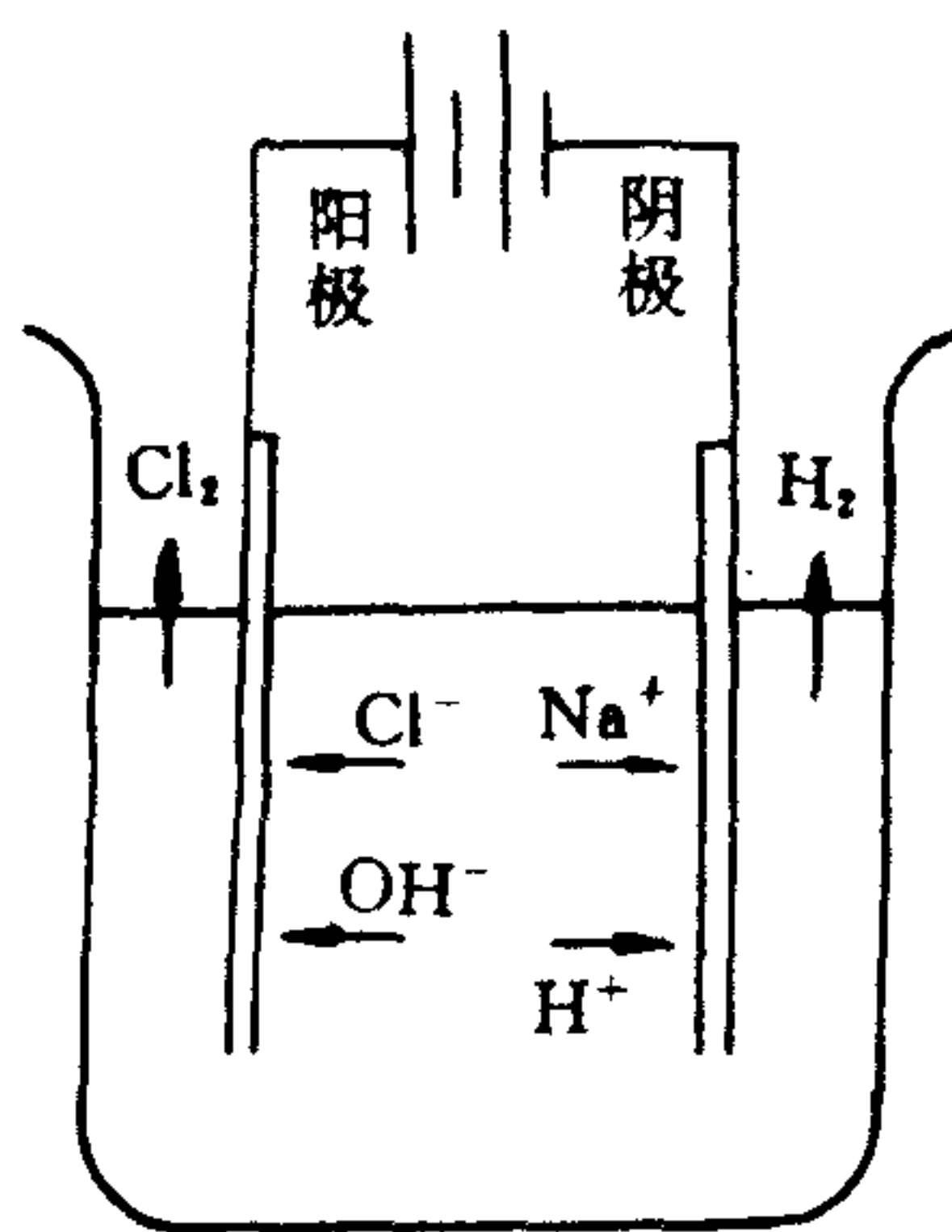


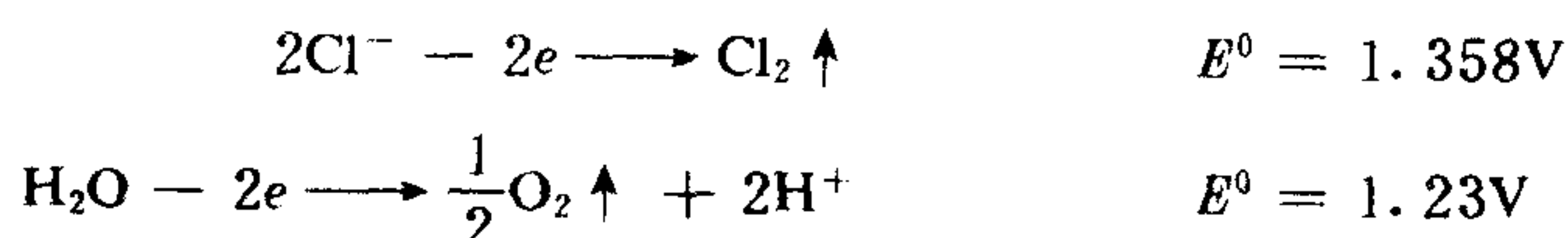
图 6-1 电解 NaCl 水溶液示意图

二、电极反应

电极反应随电解质溶液的种类和浓度、电极材料的种类以及电流密度等条件的不同会产生很大的差别。电极材料可分为不溶性、微溶性以及可溶性三种。不溶性和可溶性都是相对而言的,绝对不溶性电极材料是不存在的,只是它的溶解度很小而已,例如铂电极,大家都认为它是一种耐腐蚀很好的不溶性电极材料,但实际上,它还是要消耗的。应该说明的是,同一种电极材料,在某一种电解质溶液中为不溶性的,而在另外一种电解质溶液中它又可能是可溶性的。例如铅电极,在硫酸盐溶液中为不溶性电极,而在氯化物溶液中,它又变为可溶性电极。电渗析装置期望采用不溶性电极材料。

不溶性电极的电极反应主要是被电解的电解质溶液中的物质参加电极反应,而电极本身不参加反应或反应速度极小。铂、钛涂铂、二氧化钌以及石墨等都属于不溶性电极材料。

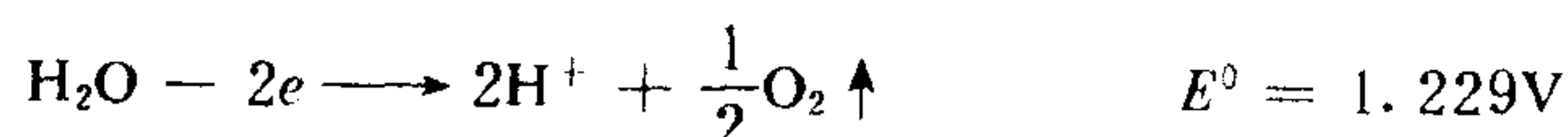
例如在稀释的酸性氯化物溶液中,以不溶性电极作为正极,其主要电极反应为:



E^0 为标准电极电位。

也就是说,在电解稀释的氯化物溶液时,阳极的主要反应产物为氯气和氧气。释出的氯气和氧气的相对数量为多少,很难预测。从热力学的观点看,氧气首先释出,实际上则正好相反,而是氯气首先从电极释出。因为电极反应主要受动力学控制,而不能仅考虑电极电位。一般来讲,电极的电流密度越低, Cl^- 的浓度越高,其释氯电流效率就越高,而释氧的电流效率就越低。相反,电流密度越高, Cl^- 浓度越低,其释氯的电流效率就越低,释氧的电流效率就越高。Kuhn 和 Mortiner 曾用二氧化钌电极测量过,当电流密度为 $1\text{A}/\text{cm}^2$ 时, NaCl 浓度为 0.4N (约 $23\,400\text{mg}/\text{L}$) 时,释氯的电流效率为 92% ;而 NaCl 浓度为 0.13N (约 $7600\text{mg}/\text{L}$) 时,释氯的电流效率只有 50% 左右,如果电流密度降至 $0.5\text{A}/\text{cm}^2$,释氯的电流效率升至 65% 左右。由此可见,电渗析处理稀释的氯化物溶液时,阳极反应主要是释氯和释氧。释氯和释氧的相对比例,随电极上的电流密度和氯化物的浓度的改变而有所不同。

在电解酸性的硫酸盐、碳酸氢盐等无氯离子的电解质溶液时,硫酸根或碳酸氢根不可能在阳极上放电,其主要的阳极反应为水的解离放电,即:

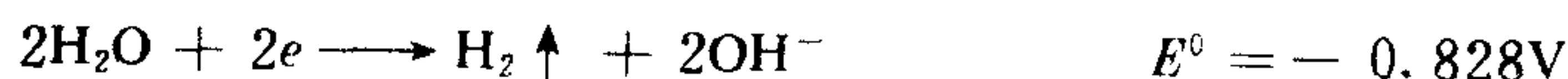


而在碱性的上述溶液中,电极反应历程和电极电位都与在酸性或中性溶液中不同。



对于不溶性电极的阴极反应来说,不论电解氯化物、硫酸盐,还是电解碳酸氢盐等电解质溶液,其阴极上的反应主要是释氢。

在碱性溶液中:

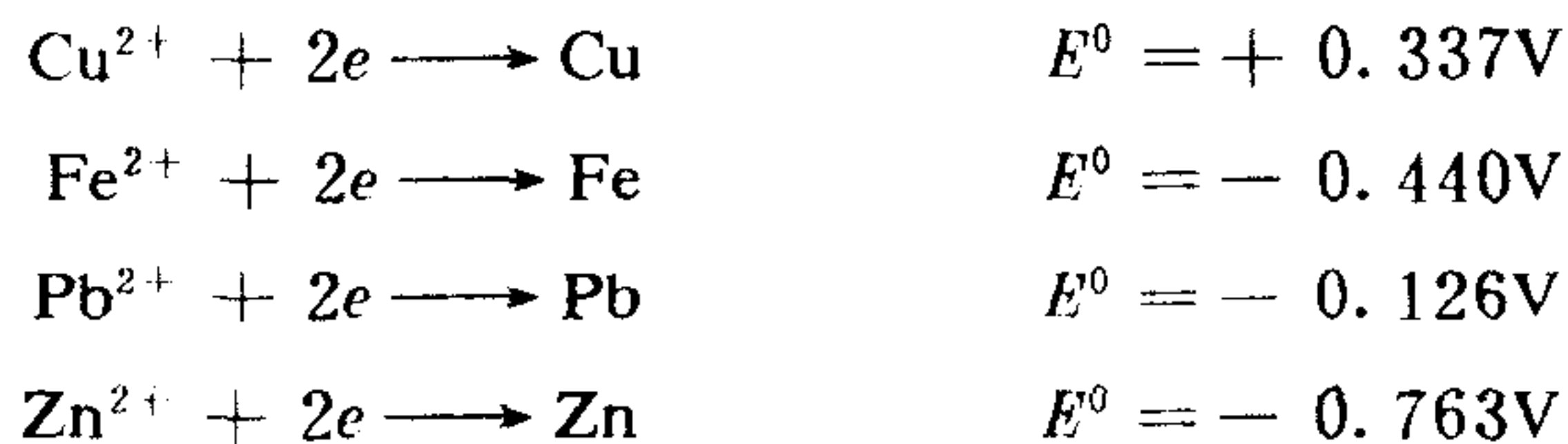


在酸性溶液中:

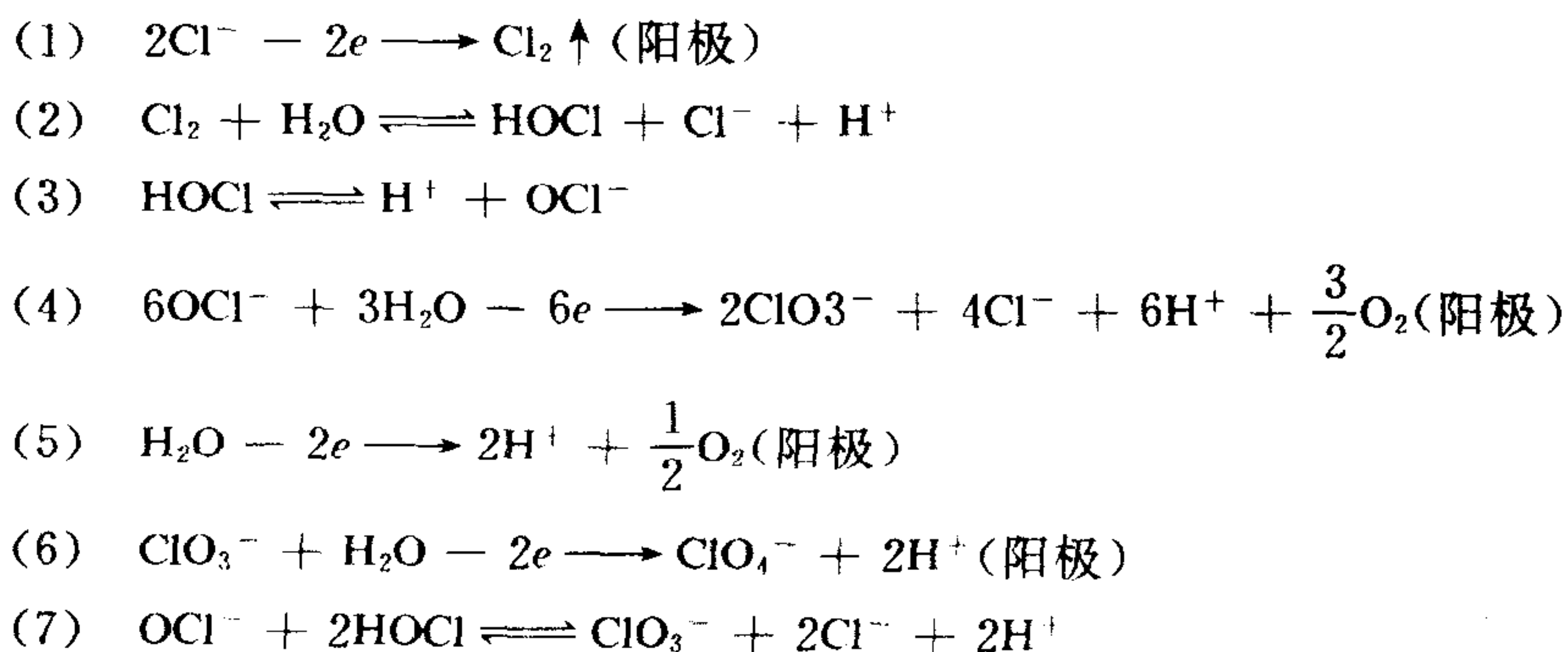


如果电解质溶液中含有重金属离子,例如 Cu^{2+} , Fe^{2+} , Pb^{2+} 等,也就是说,如果电解质溶

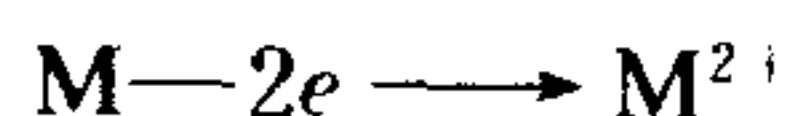
液为硫酸铜、硫酸亚铁、氯化锌、氯化铅等时,其阴极上就会有重金属沉积上去:



应该注意,电极反应是很复杂的,它除了主要电极反应以外,还有许多副反应。如果溶液中含有多种元素或杂质,其反应更为复杂。例如利用不溶性电极电解稀释的中性氯化物溶液,其阳极上至少有下列一些反应^[1]:

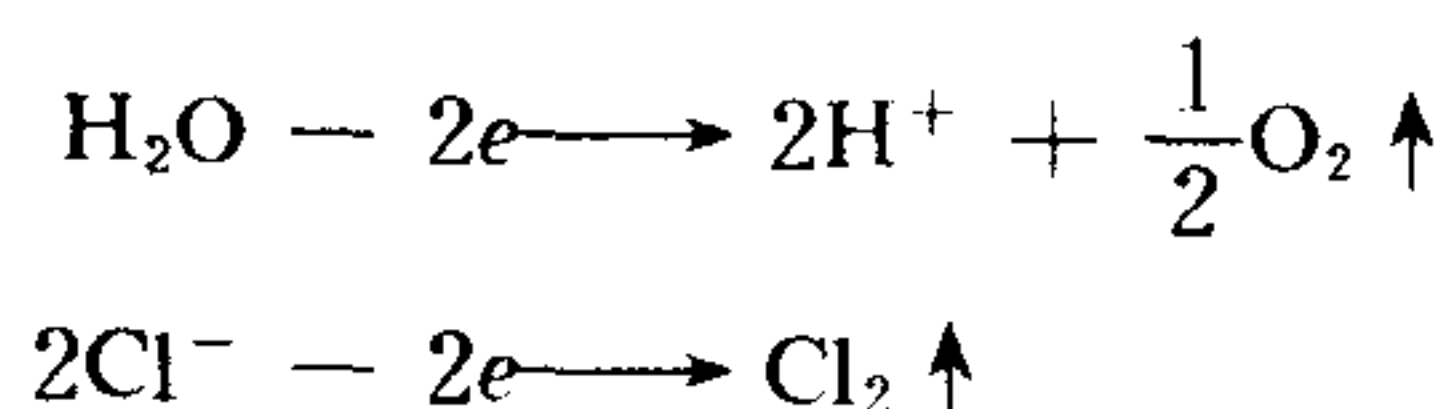


可溶性电极的电极反应是电极材料本身参加反应,电解质溶液也可能参加反应,二者反应的相对数量要视具体条件而定。一般说来,电极的电流密度越高,溶液参加电极反应的机会越多。不锈钢在电解氯化物溶液中作为阳极,就属于可溶性电极,其阳极反应主要是靠不锈钢中的元素的溶解来进行的。



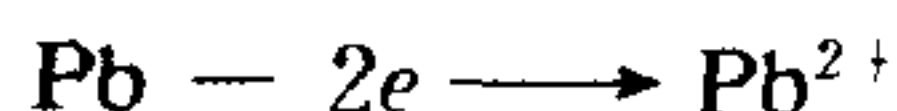
式中,M 代表 Fe, Ni, Cr 等元素。

如果稀释的氯化钠溶液中还含有硫酸盐、碳酸氢盐或其他种类的盐,则除了不锈钢本身的溶解之外,溶液中 Cl^- 或 H_2O 也可能失去电子,不锈钢电极板上就可能释出氯气和氧气,可能有如下的电极反应:



当然,如果溶液中, Cl^- 离子浓度很低,比如小于 100mg/L,而硫酸盐或碳酸氢盐浓度较高,或还有硝酸盐,则不锈钢也可能不被溶解。电极反应主要是释出氧气或氯气。

在电渗析装置中,所使用的铅电极也是如此。铅在氯化物溶液中作为阳极使用,铅为可溶性电极,其阳极反应主要是铅的溶解:



如果电渗析处理硫酸盐,以铅作为阳极,则铅电极基本上不溶解或溶解很少,这时的阳极反应主要是释氧,电极表面形成一层二氧化铅薄膜,阻止了铅本身的溶解。

从以上的例子可以看出,电极的可溶性和不可溶性不仅是相对的,而且与所使用的具体条件有关,同样一种电极,在氯化物中为可溶性电极,而在硫酸盐或其他电解质溶液中可能为不溶性电极。有趣的是,不锈钢或铅电极在含有硫酸盐、碳酸氢盐等的稀释氯化物溶液中

作为阳极,随着电极上电流密度的增加,不锈钢或铅电极的溶解度反而减小,这是由于高电流密度容易在这些材料上形成纯化层之故。

所谓电极的可溶性或不可溶性主要指它的阳极反应过程而言。有些电极作为阳极时,由于电极失去电子而被溶解,我们就说,该电极不耐腐蚀。电极在作为阴极时,它是不会溶解的,也就是说,电极作为阴极使用时不会腐蚀,所以阴极材料较容易选择。

从上述的电极反应可以看出,阳极反应都是失去电子的反应。阳极反应的结果,阳极附近溶液的 H^+ 的浓度增加或 OH^- 减少,导致阳极溶液中的 pH 值降低;阴极反应都是得到电子的反应,阴极反应的结果,阴极附近溶液的 OH^- 浓度增加,导致阴极溶液中的 pH 值提高。

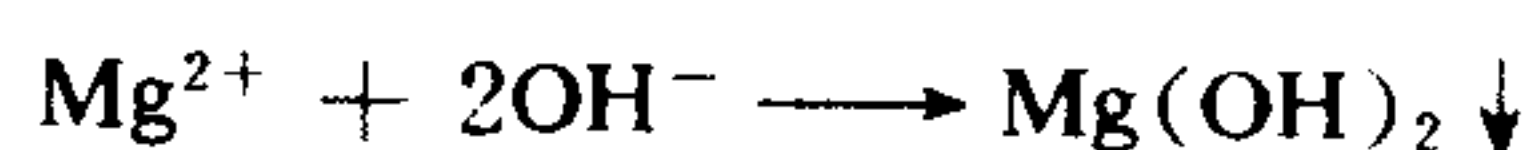
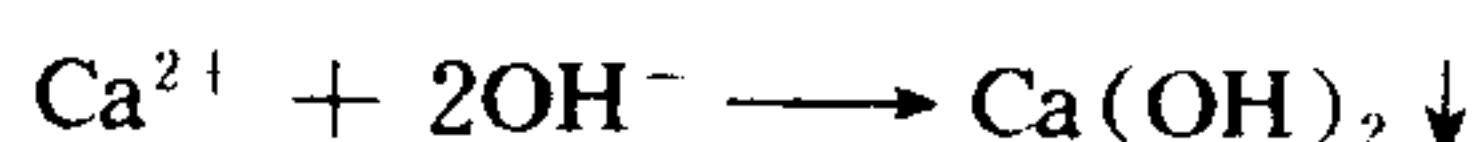
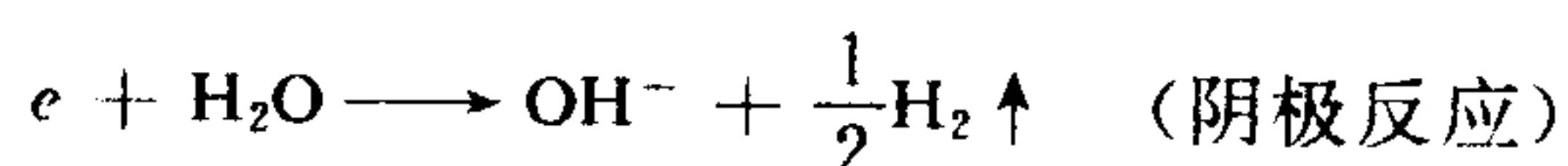
另外,从电极反应中还可以看出,阳极反应产生的初生态氯和氧,对靠近阳极的离子交换膜有很强的氧化性;阴极反应产生的 OH^- ,容易使阴极产生沉淀物,对靠近电极的离子交换膜也产生有害影响。所以一般必须采取一些措施,例如靠近电极的离子交换膜采用能够耐氧化的含氟膜,在电极室和离子交换膜之间加保护框等,还可采取其他一些措施消除或减小由于电极反应产物造成的不利影响。

三、阴极沉淀物的产生及其消除

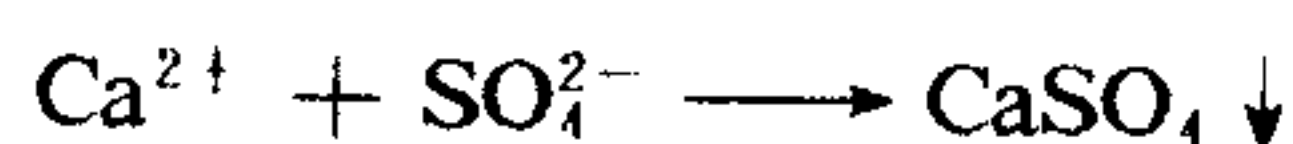
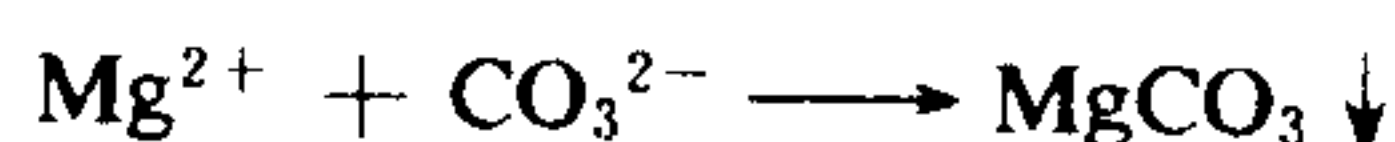
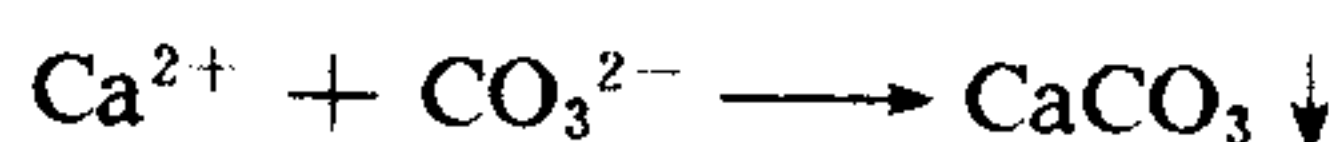
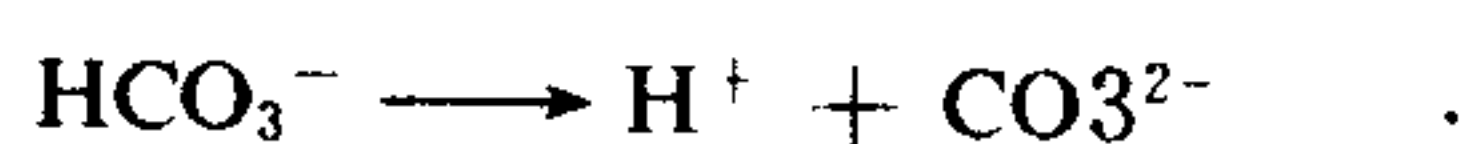
电渗析所处理的水中,如果硬度比较高,则在阴极上就会产生大量的白色沉淀。沉淀的产生主要由电极反应造成的。

从电极反应可知,阴极反应的结果产生大量的 OH^- 。这些离子聚集在阴极附近的溶液中,另一方面,在直流电场的作用下,溶液中的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 向阴极迁移,并在阴极附近的溶液中富集。如果阴极附近溶液中聚集的 OH^- 和迁移到阴极附近溶液中的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的浓度大于 $Ca(OH)_2$ 和 $Mg(OH)_2$ 等溶度积,则就会产生氢氧化钙或氢氧化镁等的沉淀反应。

在阴极表面附近,产生沉淀有下列反应:



另一方面,如果阴极室中含有碳酸氢根或硫酸根,富集在阴极附近溶液中的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的浓度和溶液中 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 的浓度达到 $CaCO_3$, $MgCO_3$, $CaSO_4$ 的溶度积,也会有沉淀产生:



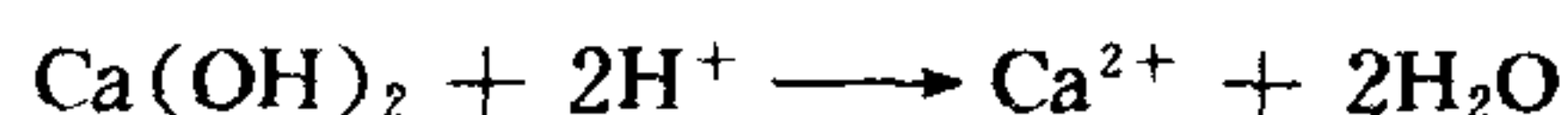
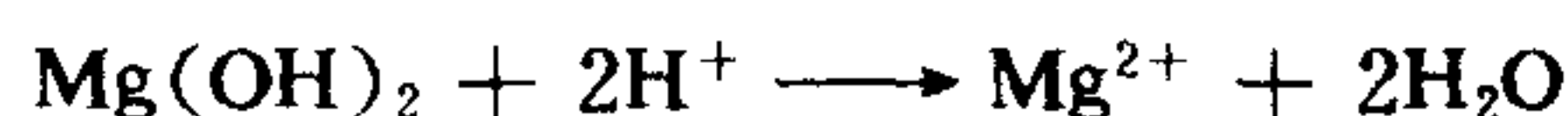
这些沉淀一般都沉积在阴极上或阴极室中,积累到一定程度,往往会堵塞阴极水流道,甚至侵袭到膜堆中,造成非常严重的后果。为了防止阴极沉淀的生成,往往要采取一些措施,通常的措施为:

- (1) 在电渗析装置运转期间,向极水中加酸,使极水的 pH 值控制在 2—3;
- (2) 极室定期酸洗;

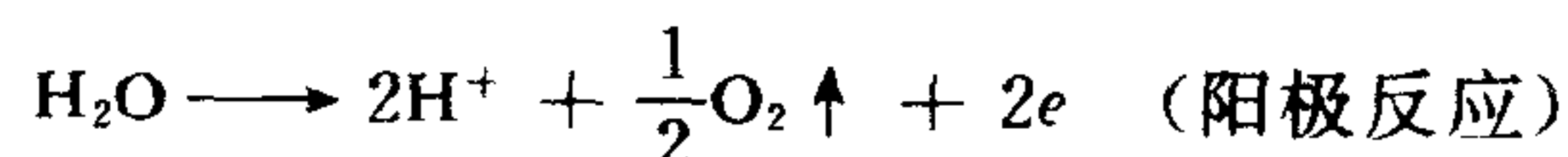
(3) 在电渗析装置运转过程中,定期调换电极极性^[2],这是目前最常用的方法;

(4) 在电极和膜堆之间加保护框,以减缓阴极沉淀对膜堆的侵袭。

极水中加酸或定期酸洗,其目的都是使阴极沉淀溶解,即



调换电极极性的目的,也是使阴极沉淀溶解,其原理和加酸完全一样。调换电极极性后,原来的阴极变为阳极,阳极反应产生的大量 H^+ 聚集在电极表面附近的溶液中,使沉淀溶解:



然而,在阴极中产生的 CaCO_3 沉淀,不论用酸洗或常规调换电极极性的方式都不能溶解。较好的方法是在沉淀晶核未形成以前,调换电极极性,以阻止 CaSO_4 沉淀的形成。采用频繁调换电极极性的方式可以获得满意的效果。据报道^[3],美国 Ionics 公司 EDR 装置采取每小时调换电极极性 3—4 次,这样做不仅有效地防止了阴极沉淀的产生,而且也有效地防止了膜堆的极化沉淀。因此,在高硬度的硫酸盐型水溶液的电渗析处理中,采用频繁调换电极极性的方式运行尤其可取。

第二节 电极电位

一、电极电位产生的原因

电极电位是由双电层引起的,由于双电层的建立,在电极/溶液界面上产生的电位差称为电极电位。

当电极与溶液接界时,双电层的形成主要有下列情况:

(1) 金属表面的金属阳离子由于极性水分子的作用发生水化,有一部分就会脱离金属进入溶液而成为水化离子,金属表面就积累了过剩电子,带负电,而水化离子进入溶液则使紧靠金属表面的液层带正电,这样就在金属和溶液的界面上形成双电层,如图 6-2a 所示。

(2) 如果水化的力量不能克服金属晶格中金属正离子和电子间的引力,则溶液中的部分水化金属阳离子将向金属表面沉积,而成为金属晶体中的阳离子,使金属带正电,靠近金属的液层由于积聚了过剩的阴离子带负电,形成与第一种情况符号相反的双电层,如图 6-2b 所示。

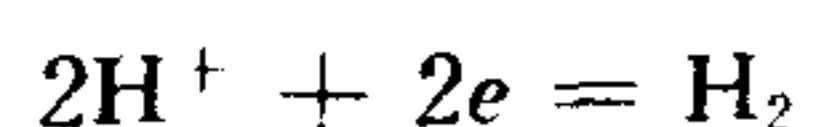
(3) 一些正电性金属,例如铂,金属离子既不能被水化而进入溶液,溶液中的阳离子也不能吸附在金属表面上。这时,溶液中就有一些氧分子吸附在金属表面,夺取电子,在水的共同作用下,生成氢氧根离子,最后建立如下的平衡状态:



这样,铂表面因失去电子而带正电,与铂表面接触的液层带负电而形成双电层,也如图 6-2b 所示。

若溶液中有足够的氢离子,则氢离子也会夺取铂上的电子而形成氢分子,这时铂同样带

正电,而靠近铂的液层带负电,形成双电层,最终建立如下的平衡状态:



(4)电极通过外电路向界面两侧充电,在电极和溶液两相中都出现了剩余电荷,形成双电层。

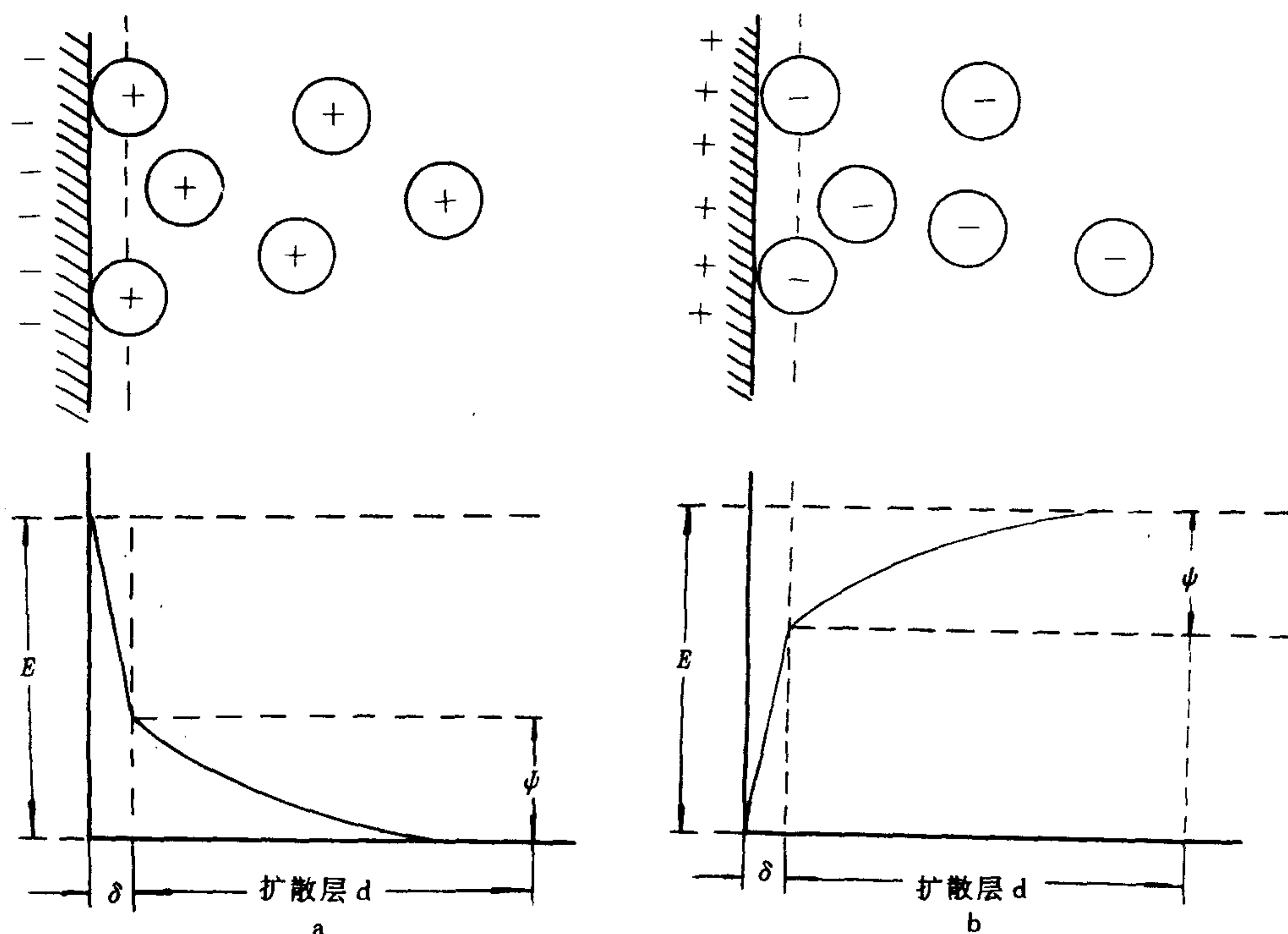


图 6-2 双电层结构及电极电位

二、平衡电极电位

双电层建立后,由于静电的引力,金属晶格中过剩的电子又吸引溶液中的水化阳离子回到金属上去。这与金属阳离子水化而进入溶液的过程相反,电荷传递的方向也相反。如果这两个过程进行的速度相等,就建立起了电荷的平衡,也即建立起了物质的平衡,即电极反应达到了平衡。这时的电位称为平衡电极电位。

当电极上发生下列的电化学反应时:



电极电位可表示为下列形式:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{氧化态}}}{a_{\text{还原态}}} \quad (6-1)$$

式中, E ——平衡电极电位;

E^0 ——标准电极电位;

$a_{\text{氧化态}}, a_{\text{还原态}}$ ——参加反应的物质氧化态和还原态的活度;

n ——参加电极反应的电子数；

R ——通用气体常数；

T ——绝对温度(K)；

F ——法拉第常数。

这就是表示电极电位的能斯特公式。

若电极反应为金属 M 的溶解,其电极反应可写成:



则电极电位的一般表达式为:

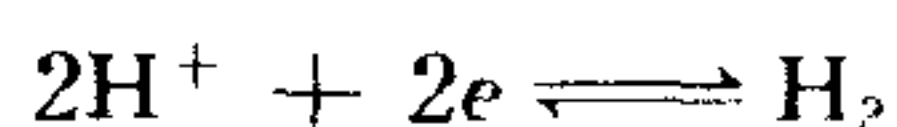
$$E_{M^{n+}/M} = E_{M^{n+}/M}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{M^{n+}}}{a_M} \quad (6-2)$$

式中, $a_{M^{n+}}$ 为溶液中与金属成平衡的金属阳离子的活度。而 a_M 为固体金属的活度,通常认为其活度为 1。因此,对于纯金属做成的电极,其电极电位可写成:

$$E_{M^{n+}/M} = E_{M^{n+}/M}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{n+}} \quad (6-3)$$

若电极反应涉及到气体,例如电渗析过程中,释氢、释氧以及释氯反应中,平衡电极电位的计算,涉及到气体的分压。

如为释氢反应,其电极反应式为:



则平衡电极电位可表示为:

$$E_{H^+/H_2} = E_{H^+/H_2}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{H^+}^2}{P_{H_2}} \quad (6-4)$$

因为标准氢电极电位 E_{H^+/H_2}^0 , 在所有温度下都规定为零,因此,上式可写成:

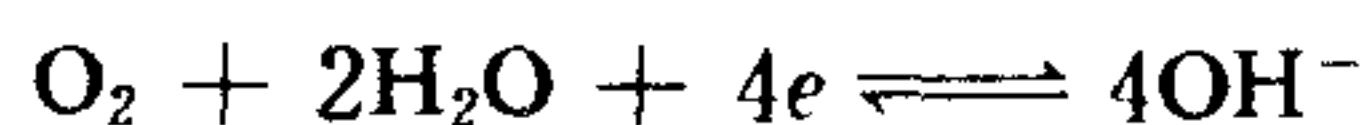
$$E_{H^+/H_2} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{H^+}^2}{P_{H_2}} \quad (6-5)$$

其中, P_{H_2} 为氢气的分压,如果为 1atm 时,又可简化成:

$$E_{H^+/H_2} = \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} \quad (6-6)$$

因此,在一定条件下,氢电极电位是 pH 值的直接表现。

如为释氧反应,其电极反应式为:



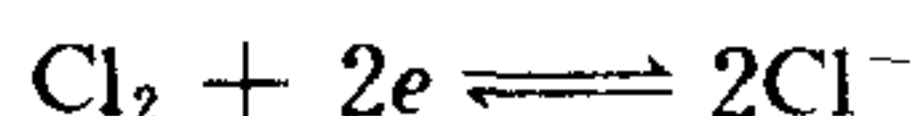
则氧电极的平衡电极电位可表示为:

$$E_{OH^-/O_2} = E_{OH^-/O_2}^0 + \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{O_2}}{a_{OH^-}^4} \quad (6-7)$$

如果氧气的分压为 1atm,则上式可写成

$$E_{OH^-/O_2} = E_{OH^-/O_2}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{OH^-} \quad (6-8)$$

如为释氯反应,其电极反应式为:



平衡电极电位可表示为:

$$E_{Cl^-/Cl_2} = E_{Cl^-/Cl_2}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{Cl_2}}{a_{Cl^-}^2} \quad (6-9)$$

如果氯气的分压 P_{Cl_2} 为 1atm, 则上式可简化成:

$$E_{\text{Cl}^-/\text{Cl}_2} = E_{\text{Cl}^-/\text{Cl}_2}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} \quad (6-10)$$

从以上叙述可以看出, 根据各个电极反应的标准电极电位和参加电极反应各物质的活度或分压, 可按能斯特方程式计算出具体条件下的平衡电极电位。活度可用浓度进行计算:

$$a = fC$$

式中, f 为活度系数。

三、电极电位与 pH 值之间的关系

大部分氧化-还原反应不仅与溶液中有关物质的浓度有关, 而且还受到介质的 pH 值影响。显然, 当浓度一定时, 有关物质的电极电位与介质的 pH 值成函数关系。把电极电位与介质的 pH 值间的关系绘成曲线, 即可以得到电位-pH 图 (E -pH 图)^[4]。从 E -pH 图上不仅可以看出电极电位随介质中 pH 值变化的规律, 而且可以从图上直接看出氧化剂和还原剂存在的条件, 从而判断氧化-还原反应进行的方向和条件, 以便于选择适当的电极材料。

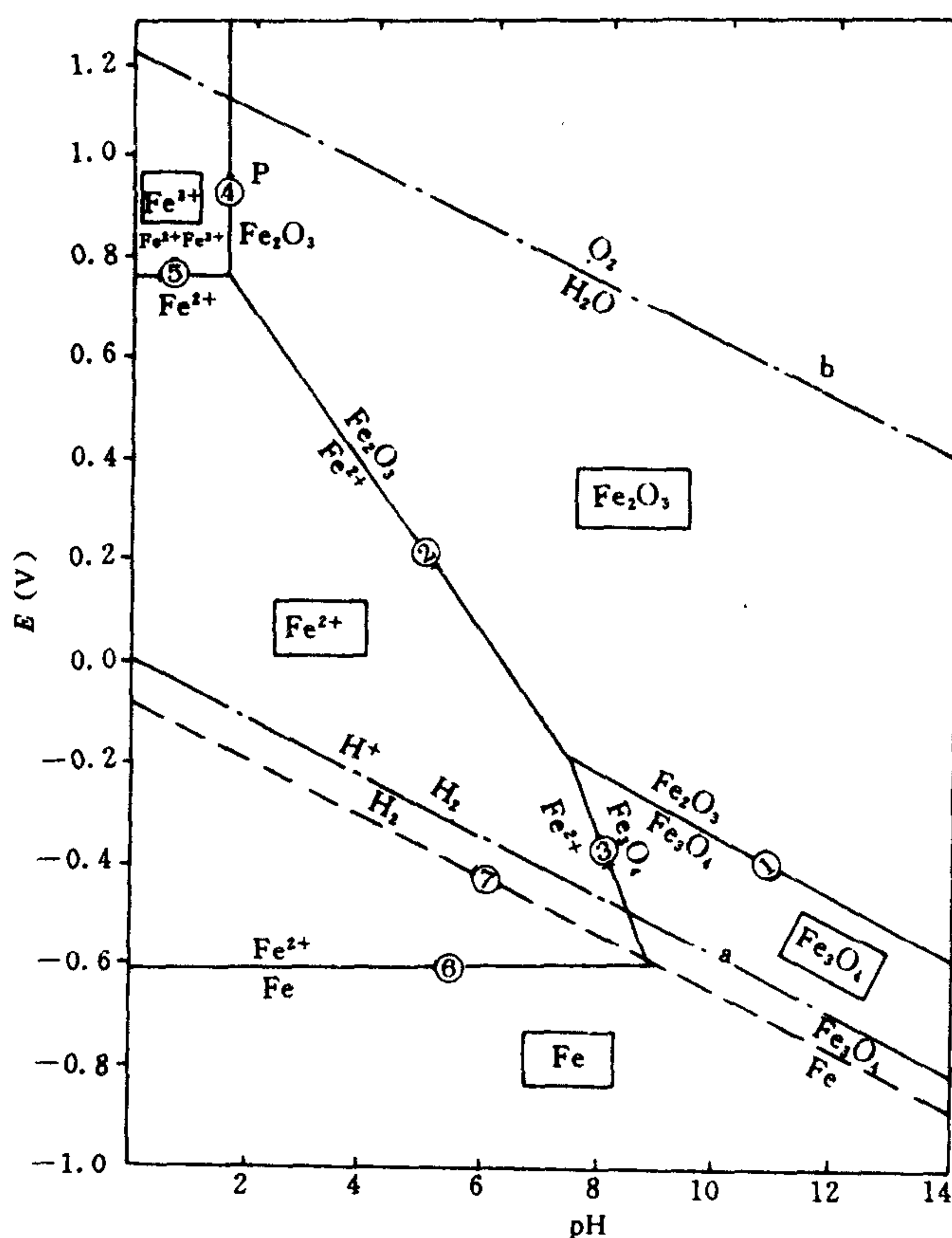


图 6-3 铁、铁离子及铁氧化物体系的 E -pH 图

(Fe^{2+} , Fe^{3+} 的活度按 $1 \times 10^{-6} \text{mol/L}$ 计算, 25°C , 1atm)

如图 6-3 表示氢、氧以及铁、铁离子和铁的氧化物体系的 E -pH 图。

a 线的反应为:

$$2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2$$

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}^2}{P_{\text{H}_2}} = - \frac{RT}{2F} \ln P_{\text{H}_2} - 2.303 \frac{RT}{F} \text{pH} \quad (6-11)$$

若 25℃, 且 $P_{\text{H}_2} = 1\text{atm}$ 时, 则:

$$E = -0.05916 \text{ pH}$$

直线上的每一点都代表电极反应达到平衡时的电位和 pH 值。曲线以外的各点表示反应不处于平衡状态, 其反应必向右或向左移动。若在曲线的上方, 由于此时的电位高于该体系平衡时的应有值, 电极反应则为: $\text{H}_2 \longrightarrow 2\text{H}^+ + 2e$; 如果在曲线的下方, 则电极反应为: $2\text{H}^+ + 2e \longrightarrow \text{H}_2$ 。

b 线的电极反应为:

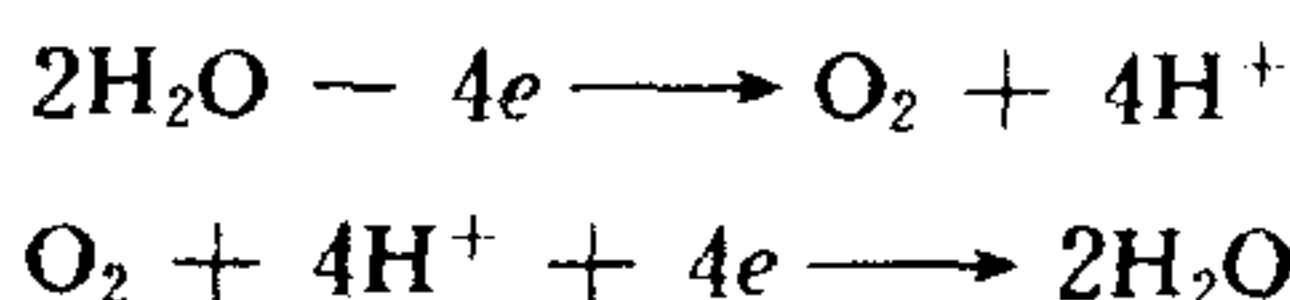
$$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$$

$$E = E^0 + \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{\text{O}_2} a_{\text{H}^+}^4}{a_{\text{H}_2\text{O}}^2} \quad (6-12)$$

由于 $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$, 25℃ 时, $E^0 = 1.23\text{V}$, 设 $P_{\text{O}_2} = 1\text{atm}$, 则得:

$$E = 1.23 - 0.05916 \text{ pH}$$

b 线的上方为高价态物质 O_2 的稳定区, 下方为低价态物质 H_2O 的稳定区。分别进行的电极反应为:



从图 6-3 可以看出, a 线和 b 线是相互平行的, 两者的斜率相同, 都是 0.05916。

曲线(1): $3\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$

$$E = 0.221 - 0.05916 \text{ pH}$$

曲线(2): $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$

$$E = 0.728 - 0.05916 \lg a_{\text{Fe}^{2+}} - 0.1775 \text{ pH}$$

曲线(3): $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons 3\text{Fe}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$

$$E = 0.980 - 0.08874 \lg a_{\text{Fe}^{2+}} - 0.2366 \text{ pH}$$

曲线(4): $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$

$$\lg a_{\text{Fe}^{3+}} = -0.72 - 3\text{pH}$$

曲线(5): $\text{Fe}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$

$$E = 0.771 + 0.05916 \lg \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}}$$

曲线(6): $\text{Fe}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Fe}$

$$E = -0.44 + 0.02958 \lg a_{\text{Fe}^{2+}}$$

上式诸反应中, $a_{\text{Fe}^{3+}}$, $a_{\text{Fe}^{2+}}$ 均将按 $1 \times 10^{-6} \text{mol/L}$ 计算。图中还有些电化学反应体系, 没有列入。

对于曲线(1), 根据前面所述, 此曲线代表 Fe_2O_3 与 Fe_3O_4 平衡共存时的电位和 pH 值之间的关系。 Fe_2O_3 只能稳定存在于曲线(1)的下方区域中, 下方为 Fe_3O_4 的稳定区, Fe_2O_3 不能稳定存在。由曲线(2)又知, Fe_2O_3 只能稳定存在于曲线(2)的右上方。因此, Fe_2O_3 只能稳定存在于曲线(1)和(2)相交后所得曲线的右上方区域中。把曲线(4)也考虑进去, 又知 Fe_2O_3 的

稳定区在曲线(4)的右方。

类似地可以得出 Fe , Fe^{2+} , Fe^{3+} 和 Fe_3O_4 的稳定区。

从以上分析可以看出,凡是电化学反应中涉及到 H^+ 或 OH^- ,其电极电位都与介质的 pH 值有关。 E -pH 图,对于选择电极材料具有很大的指导意义。例如,大家知道,铁(包括不锈钢)电极可以在碱性溶液中作为阳极材料使用。这从图 6-3 中可以清楚地看出,铁在电位较高。pH 值也较高的情况下,它的存在状态为 Fe_2O_3 。 Fe_2O_3 实际上是铁的一层保护氧化膜,保护铁不被介质腐蚀,因此,可以作为阳极材料。进一步还可以看出,铁也可以作为阴极材料,因为在电位较负的情况下,铁不以离子态存在。因此,铁作为阴极一般不被腐蚀。相反,在酸性溶液中,电位较高的范围内,铁的存在状态为 Fe^{2+} 或 Fe^{3+} ,不耐腐蚀,因此不能作为阳极使用。

四、过 电 位

如前所述,电渗析的电极过程实际上是电解过程,与电极处于平衡状态下的可逆电极过程不同。在可逆电极上,离子的放电以及它们的产生是以相同速度进行的,也就是说,两个方向上的电极反应速度相同,因而在宏观上没有电流通过。如果在有电流通过的情况下,电解质溶液即发生电解,则电极的平衡状态就被破坏。很明显,要使电解过程得以进行,其外加端电压 E_1 ,必须大于相应于平衡状态下的可逆电动势 E_r ,即 $E_1 > E_r$ 。也就是说,要使电极反应向一个方向进行,相应的电极电位就要离开平衡状态下的可逆电极电位。要使阳离子在阴极上析出,外加于阴极的电位必须比可逆的电极电位更负一些;要使阴离子在阳极上放电,外加于阳极的电位必须比可逆电极的电位更正一些。这种需要过剩电极电位的现象称为极化。应该注意,它与电渗析膜-溶液间的浓差极化现象是完全不同的两个概念。

电极电位与平衡电极电位的差值称为过电位,以 η 表示。平衡电极电位是物质析出或离子放电的理论电位。实际上,当 $E_1 = E_r + \eta$ 的情况下,电解过程才开始进行。

在电解过程中,能够发生定态过程(电流密度为常数,且大于零)的电极上的最小电压称为电解质的分解电压 ε_{mdp} 。分解电压表征电解时的总极化状态,且等于相应电池的电动势与电极反应的过电位之和。例如在理论上(无电流通过)水的水解电压为 1.229V,即

酸性溶液中



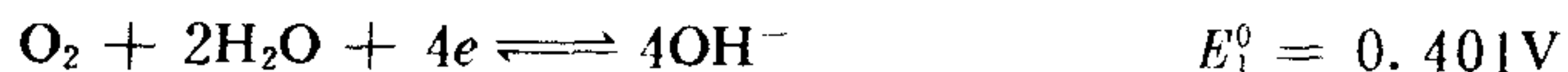
$$\varepsilon_{\text{mdp}} = E_1^0 - E_2^0 = 1.229 - 0.000 = 1.229\text{V}$$

在中性溶液中



$$\varepsilon_{\text{mdp}} = E_1^0 - E_2^0 = 0.815 - (-0.414) = 1.229\text{V}$$

在碱性溶液中



$$\varepsilon_{\text{mdp}} = E_1^0 - E_2^0 = 0.401 - (-0.828) = 1.229\text{V}$$

很明显,水的理论分解电压不论在酸性、碱性或中性溶液中都等于 1.229V。同样也可根

据热力学方程或标准电极电位表计算出其他一些电解质的分解电压。

水的分解电压尽管只有 1.229V,但实际电解过程中却需要 1.7V 左右,这是因为存在过电位之故。实验证明,只要电极反应是阳极释氧,阴极释氢,其分解电压都是 1.7V 左右。例如硝酸、硫酸、高氯酸以及氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铵等水溶液的电解,其分解电压都接近 1.7V。但像碱金属和碱土金属的硫酸盐及硝酸盐中性水溶液的分解电压比 1.7V 大些。这是因为这些溶液不是缓冲溶液,阴极释氢的结果,使阴极附近的溶液呈碱性,阳极释氧的结果,使阳极附近的溶液呈酸性。

应该说明,以上所论及的分解电压,其电极反应都是在铂电极上进行的,而且都是在电极上气泡开始释出时所得到的数据。选用其他电极材料,数据会有较大差别。如果电极上的电流密度不同,其数据也会有较大差别。也就是说,同一电极反应随电极材料及电流密度不同,其过电位值也不同。因此,论述过电位,一般要指明电化学反应式,电极材料以及电流密度等。否则,笼统说过电位值是没有意义的。

大家知道,电极反应的主要步骤是:

①借助于扩散、电迁移以及搅拌,使离子由电解质溶液主体向电极表面附近的溶液层内迁移;

②离子在电极表面上放电(即得、失电子的过程)生成反应产物;

③反应产物生成新的物质相,例如生成气泡或固相沉积等。

整个电极反应进行的速度主要由“最慢”的步骤决定。实际上,过电位就是定量地表征某些电极反应步骤进行的迟缓性。这样,就可把过电位分为浓差过电位、电化学过电位、电阻过电位等。

1. 浓差过电位

在电渗析装置的阴极室,如上所述,阳离子,例如 Na^+ 或 H^+ ,首先从主体极水中扩散和迁移到阴极附近的极水中,然后在阴极上放电。钠离子不能放电,由 H^+ 放电变成氢原子,进一步转变为分子态在阴极释出。如果在阴极上放电变成氢原子及由氢原子变成氢分子这两个步骤进行得比较快,那末阴极附近极水中因放电而减小的 H^+ 的量就来不及由扩散和电迁移补充,则电极附近极水中氢离子的浓度就比主体极水中的浓度低。电极上的电流密度越大,则这种浓度的差别就越大。

阳极室的情况也是如此,以 Cl^- 在阳极上放电为例。如果 Cl^- 扩散和电迁移的速度较小,而 Cl^- 在阳极上放电变成氯原子及进而变成氯分子的速度较快,则阳极附近极水中 Cl^- 的浓度就比主体极水中的浓度要小,形成浓度梯度。在电解过程中,这种由于电极表面溶液中离子浓度和主体溶液中离子浓度的差别所引起的电极电位的变化,称为浓差过电位或扩散过电位。

浓差过电位 η 可用下列方程表示

$$\eta = \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{i}{i_d} \right) \quad (6-13)$$

其中

$$i = \frac{nFD(C_0 - C_s)}{\delta}$$

或

$$\eta = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_e}{C_0}$$

以上式中, C_e ——电极附近溶液中反应离子的浓度;

C_0 ——主体溶液中反应离子的浓度;

i ——电极上的电流密度;

i_d ——扩散极限电流密度,即电极附近溶液中反应离子的浓度为零时的电流密度,即

$$i_d = \frac{nFD C_0}{\delta}$$

D ——扩散系数;

δ ——扩散层厚度。

F, R, T, n 意义同前。

从上列方程可以看出,浓差过电位与电流密度、扩散层厚度、极水的电解质浓度、温度等条件有关。因此,在电渗析中,降低电极上的电流密度,加强极水的搅拌效果以减少电极表面溶液的扩散层厚度,提高极水的浓度及温度等,可以降低浓差过电位值。

2. 电化学过电位

在电极反应步骤中,如前所述,如果离子在电极表面上放电(得、失电子)的过程比较缓慢,就会引起另一种过电位,叫电化学过电位。它是由于电极反应本身需要一定活化能所引起的。

1905年塔菲尔(Tafel)总结了大量的实验数据,在一定电流密度范围内,得出电化学过电位与电流密度之间的关系式,称之为塔菲尔公式,即:

$$\eta = a + b \lg i \quad (6-14)$$

其中, η 为电流密度为 i 时的过电位, a 和 b 这两个量为常数,称为塔菲尔常数。

a 的物理意义是指当电流密度为 1 A/cm^2 时的过电位值。它基本上表征电极上不可逆程度的大小。 a 值越大,在所给定的电流密度下的过电位也就越大,即与可逆电位的偏差就越大。 a 值与电极材料的性质及表面状态、溶液的组成及温度有密切关系。 b 值为曲线的斜率,它与电极材料及温度有关,但一般变化不大。

从理论及实验都证实了,当电极上的电流密度极低时,并不服从塔菲尔公式,其过电位与电流密度成正比,即:

$$\eta \propto i$$

3. 电阻过电位

电解过程中,由于在电极表面生成氧化物膜或其他物质,对电流通过发生阻力所引起的过电位,称电阻过电位。它的数值可以用 IR 来表示。 R 表示电极表面的电阻, I 表示通过电极的电流。

在电渗析运行过程中,防止电极上形成沉淀物或其他阻碍电流通过的物质,可以减小电极的电阻过电位。

电极电位值是平衡电极电位值与过电位值之和。

在多隔室电渗析装置中,整个电极区的电压降, E_e 包括两电极的电极电位和两极水的 IR ,它在总电压降中所占的比例是很小的。例如电极的电流密度为 20 mA/cm^2 时, E_e 一般只

有 3.0—5.0V。因此,人们对多隔室电渗析装置中的电极过电位考虑得较少,而对电极材料耐腐蚀性和其他一些因素考虑得较多。但是,在单阳膜电解或只有几张膜的电渗析装置中,不仅要考虑电极材料的耐腐蚀性,而且更重要的是考虑电极材料的过电位值,因为在这种情况下, E_c 在总电压降中所占的比例是相当大的。降低电极的过电位值,可以大大降低电能消耗。例如以隔膜电解法回收钢铁工业中的废酸以及从造纸黑液中回收碱,就应选择氢、氧过电位较低的电极材料。

五、氢、氧、氯的过电位

从电极反应我们知道,对电渗析来说,其电极反应主要是阴极释氢,阳极释氧和氯。因此,了解各种电极材料对氢、氧、氯的过电位,在实际工作中具有重要的价值。

1. 释氢的过电位

在许多电极材料上,氢的释出反应都伴随着较大的过电位。如上所述,当电极电位离开平衡值较远时,则服从塔菲尔公式(6-14)。

实验证明,在大多数金属的纯净表面上, b 值都几乎相同(0.10—0.14V),表示表面电场对氢释出反应的活化能大致相同。在不同的电极材料上, a 值大不相同,表示不同电极材料表面对氢的释出过程有着很不相同的“催化能”。表 6-1 列出在不同金属上,阴极释氢反应中塔菲尔公式中的常数 a 和 b 值。从表 6-1 可以看出,根据 a 值的大小,可将几种电极材料大致分为三类:

- (1) 高过电位电极材料, $a=1.0—1.5V$,主要有 Pb, Hg, Zn, Sn 等;
- (2) 中过电位电极材料, $a=0.5—0.7V$,主要有 Fe, Co, Ni 等;
- (3) 低过电位电极材料, $a=0.1—0.3V$,其中最主要的有 Pt 和 Pd 等铂族金属。

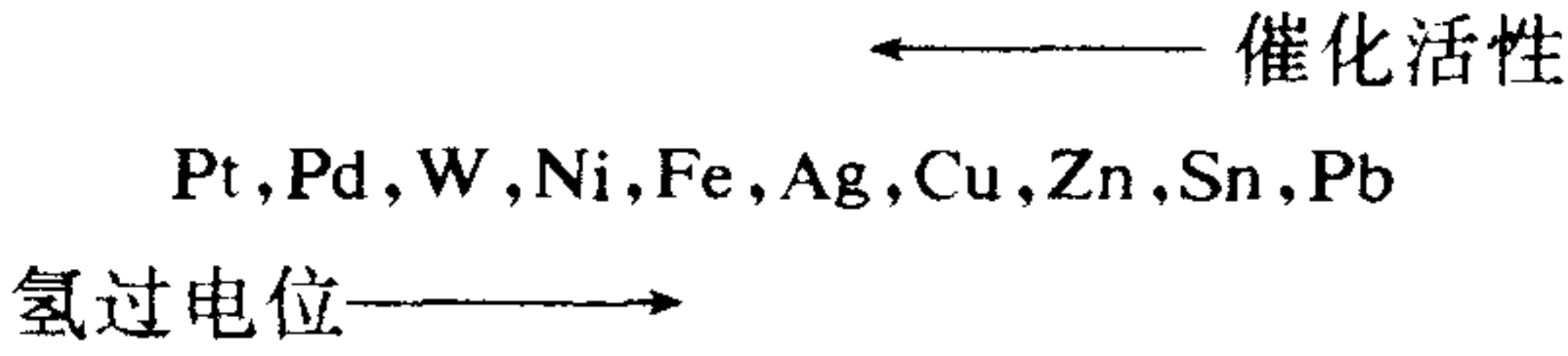
也可以像表 6-1 那样,列出一些电极材料相应于阴极释氢开始时的过电位值,供选择电极材料参考。

表 6-1 不同金属上负极释氢时的塔菲尔公式中的 a 和 b 值

金属	酸性溶液		碱性溶液		金属	酸性溶液		碱性溶液	
	a	b	a	b		a	b	a	b
Ag	0.95	0.10	0.73	0.12	Ni	0.63	0.11	0.65	0.10
Al	1.00	0.10	0.64	0.14	Pd	0.24	0.03	0.53	0.13
Au	0.40	0.12	—	—	Pb	1.56	0.11	1.36	0.25
Co	0.62	0.14	0.60	0.14	Pt	0.10	0.03	0.31	0.10
Cu	0.87	0.12	0.96	0.12	Sn	1.20	0.13	1.28	0.23
Fe	0.70	0.12	0.76	0.11	Ti	0.82	0.14	0.83	0.14
Hg	1.41	0.114	1.54	0.11	Zn	1.24	0.12	1.20	0.12
Mn	0.80	0.10	0.90	0.12					

温度对氢过电位的影响也是很大的。随着温度上升,氢的过电位值降低。氢过电位的温度系数依赖于电极的性质以及电流密度。在一定电流密度下,氢过电位随温度的变化受塔菲尔方程中 a 和 b 值变化的影响。因为温度增加,常数 b 增加,而常数 a 降低。在低电流密度下,温度的影响较大。一般说来,氢过电位的温度系数为 $1-4\text{mV}/^\circ\text{C}$ 。

不同金属对于氢原子结合为氢分子这一反应具有不同的催化作用。对该反应催化性能越高的金属,氢的过电位就越低。例如:



2. 释氧的过电位

在电解过程中,阳极上释氧的过电位比阳极释氯以及阴极释氢的过电位都要高得多。有趣的是,在很多情况下,同一金属对于氢的过电位较低,而对氧的过电位较高;相反,对于氢的过电位较高的金属,对于氧的过电位却比较低(当然也有例外),这从表 6-2 可以看出。应当说明,相应于气泡开始释出时的过电位值,这种说明不是很确定的,因为这些数据很难以任何精确的程度重复,电极表面的状态常常改变。这样提法只是为了使它与一定电流密度下的过电位区别开来。

一般认为,氢过电位与酸、碱浓度的关系不大,但对于释氧来说,氧的过电位与酸、碱浓度的关系却很大。在相同电流密度下,NaOH 浓度越高,其氧的过电位值就越低。

氧的过电位与温度也有较大关系。温度升高,其相应的过电位值降低。

大多数的实验数据表明,在电流密度平均为 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 范围内,碱性溶液中释氧的过电位大体上按下列顺序增加:

Co, Fe, Ni, Cd, Pb, Pd, Au, Pt

例如电流密度都是 $1\text{mA}/\text{cm}^2$,铂阳极上的氧过电位要比钴阳极上的增加 0.7V 以上。

表 6-2 相应于阴极和阳极上开始释出气泡时的过电位

电极	过 电 位 (V)	
	氢	氧
铜	0.23	—
镉	0.48	0.43
锡	0.53	—
铅	0.64	0.31
锌	0.70	—
汞	0.78	—
镀铂黑的铂	0.00	0.25
钯	0.00	0.43
金	0.02	0.53
铁	0.08	0.25
光滑的铂	0.09	0.45
银	0.15	0.41
镍	0.21	0.06

3. 释氯的过电位

在阳极上释氯也伴随着较大的过电位,但比释氧的过电位要低。

当电解氯化钠溶液时,阳极释氯的过电位和氯化钠溶液的浓度有密切关系。从图 6-4 可以看出,随着氯化钠浓度的降低,其氯的过电位增加,特别是在稀的氯化钠溶液中(例如 0.1N 或 0.5N),氯的过电位增加很快。这也表明,在稀释的氯化物溶液中,在释氯的同时,还有一部分氧释出(氧的过电位较高)。

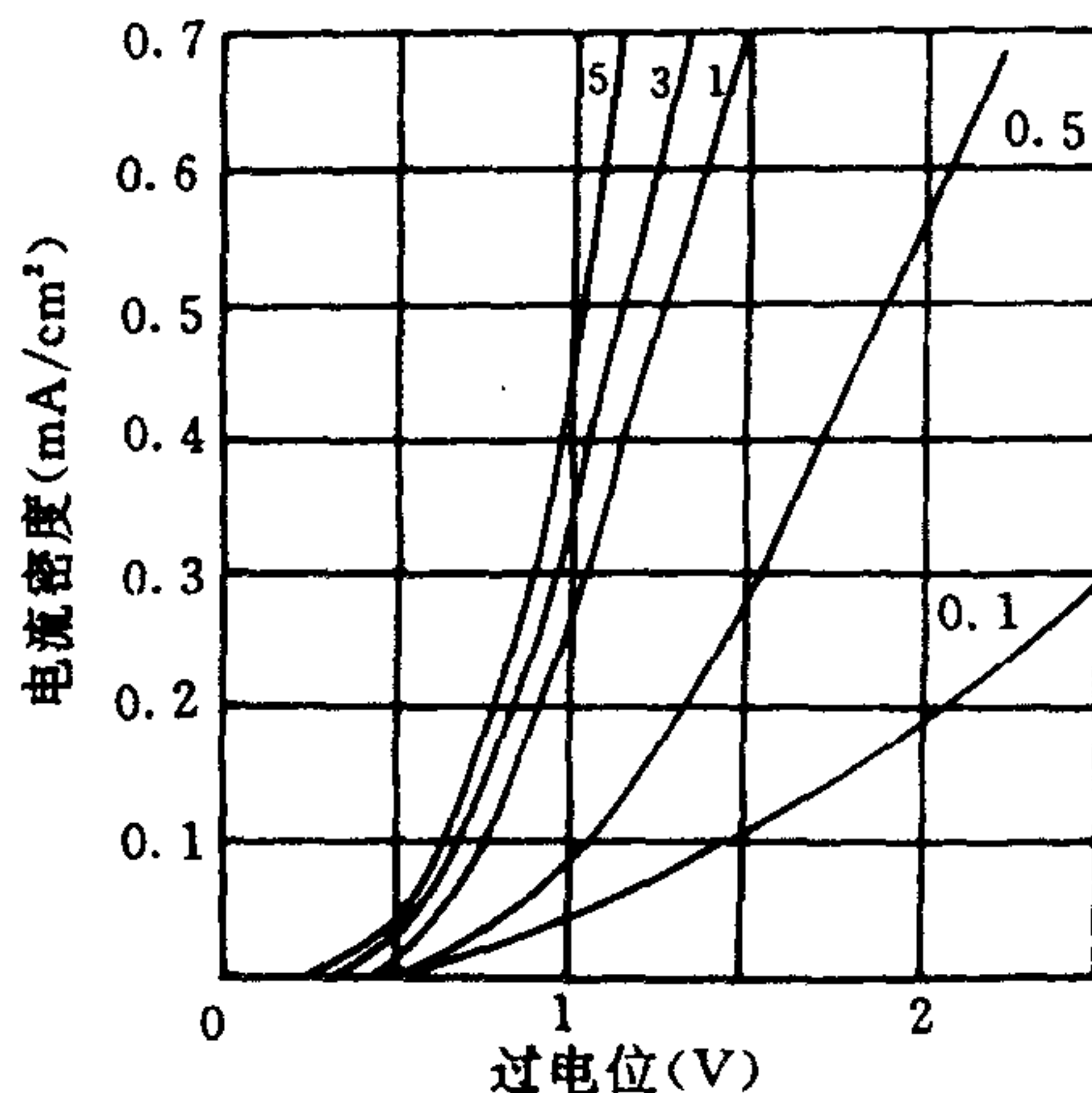


图 6-4 铂铈阳极在不同浓度 NaCl 溶液中的极化曲线(25°C)
(浓度单位为 mol/L)

从图 6-5 可看出,温度对氯的过电位影响是相当大的,特别在电流密度较高情况下。

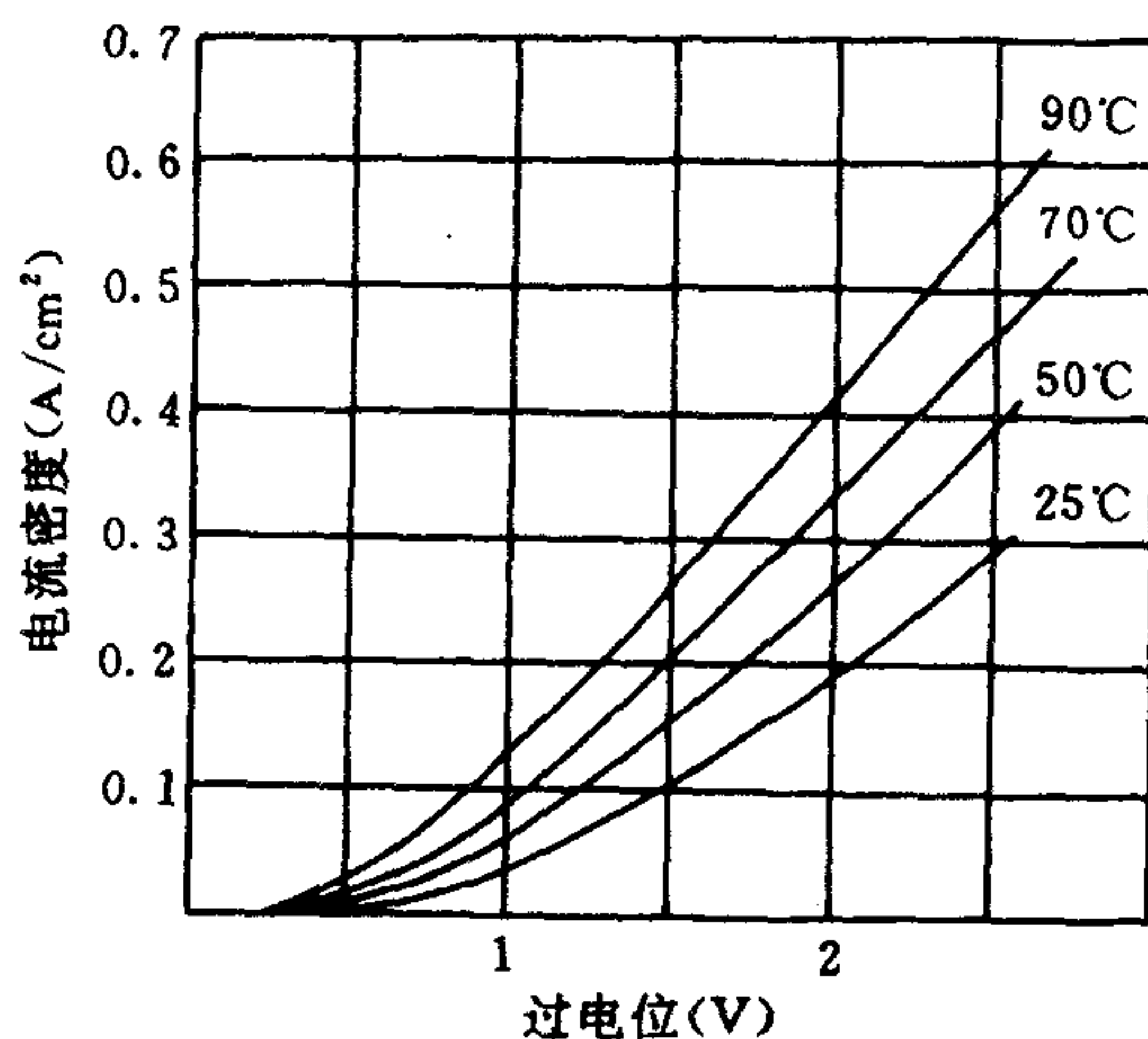


图 6-5 不同温度时 0.1mol/L NaCl 溶液的极化曲线

不同电极材料,对于阳极释氯的过电位有很大的影响。由图 6-6 可看出,石墨电极释氯的过电位远比其他电极材料高得多,而二氧化钨电极在氯化物电解时作为阳极使用,具有较低的过电位。表 6-3 列出几种阳极释氯电极材料的主要性能,从此表中也可以看出二氧化钨电极的优点。

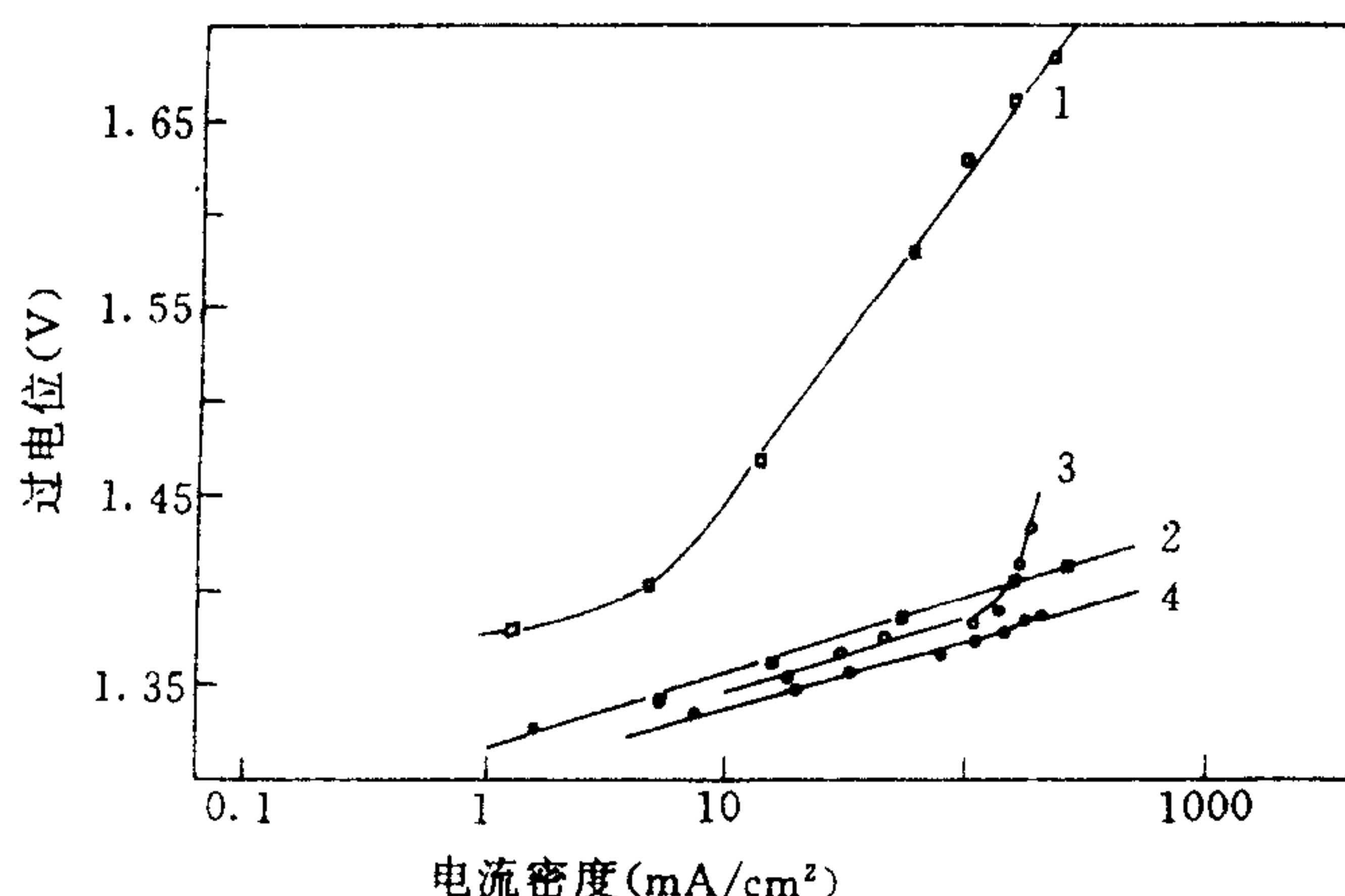


图 6-6 不同电极材料在 1mol/L NaCl 溶液中的极化曲线

1. 石墨; 2. RuO₂;
3. Pt; 4. Pt-Ir

表 6-3 电解氯化物时所用阳极的主要特征比较

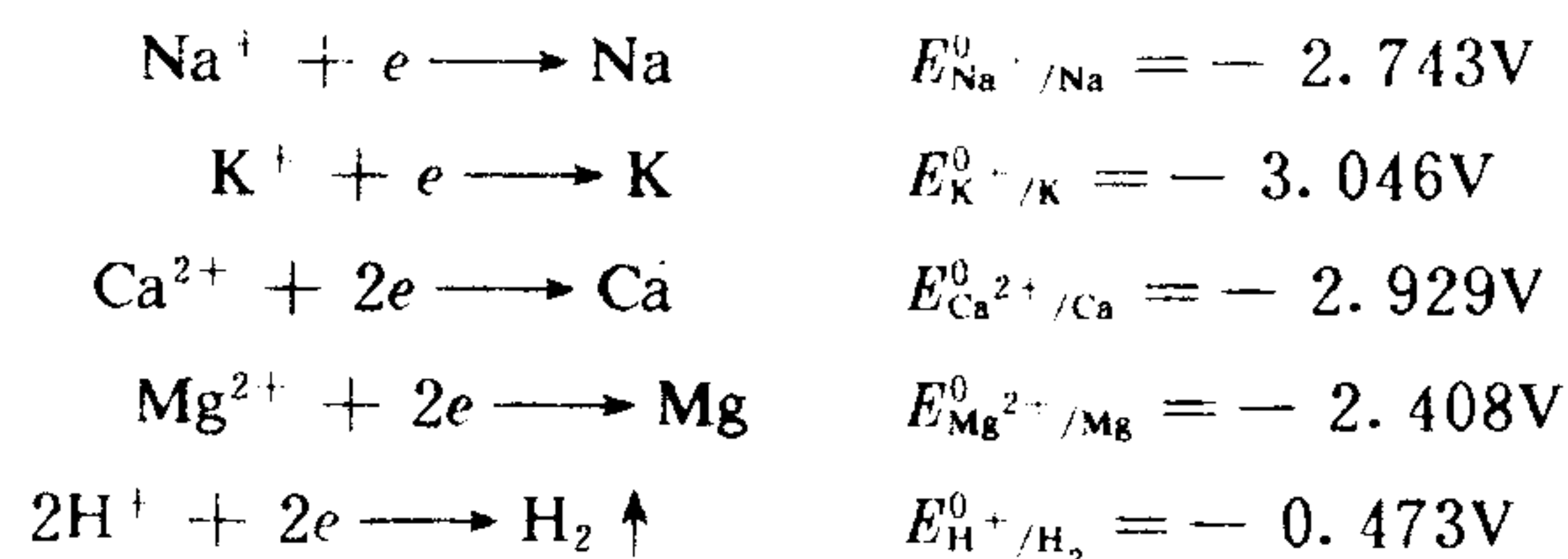
性能 \ 电极	石墨	铂	磁铁矿	二氧化钌
相对电导率	1	100	0.04	20
化学稳定性	中	好	好	非常好
机械强度	中	好	好	非常好
氯过电位	低	高	高	非常低
机械加工	容易	难	不可能	容易
与石墨成本比较		非常高	高	高

六、海水作极水的电极反应

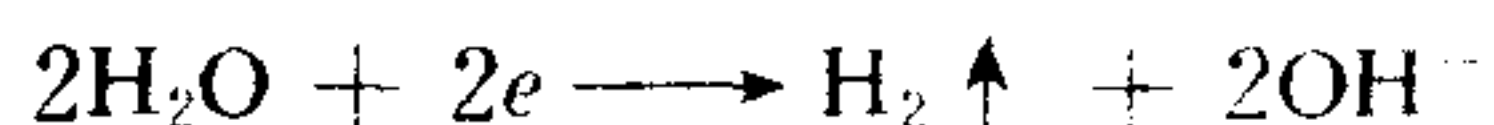
电渗析海水淡化与海水浓缩制盐过程中,皆以现场海水作极水。采用不溶性电极的情况下,海水中何种离子参加电极反应,由电极电位支配。离子在阳极或阴极上进行氧化或还原反应所需要的电极电位用能斯特公式计算。

1. 阴极反应

当通以直流电时,海水中的 Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ 以及 H⁺ 等阳离子向阴极方向迁移,各种阳离子在阴极上发生还原反应所需电极电位如下:



阴极反应为还原反应,电极电位越正的电极反应越容易进行;相反,电极电位越负的电极反应越难以进行。因此,在上列电极反应中,只能是最后一个反应得以进行,即



所以,在电渗析过程中,阴极反应为释氢反应,而传递电流可能主要是 Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 等离子。但是,如果极水中含有 Cu^{2+} , Fe^{3+} , Hg^{2+} 等离子,这些离子就可能在阴极上沉积或放电,这是因为它们的还原电极电位比氢的还原电位正:

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0.377\text{V}$$

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = +0.771\text{V}$$

$$E_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}}^0 = +0.854\text{V}$$

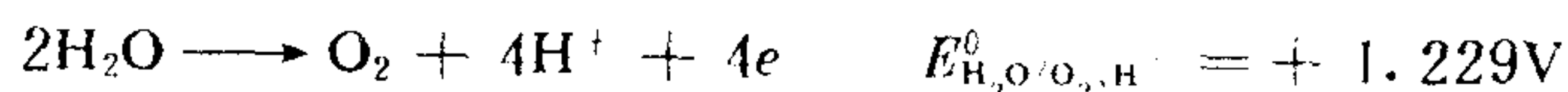
如果极水中含有足够浓度的 Pb^{2+} , Zn^{2+} 等离子,这些离子也可能在阴极上沉积,这主要是由于氢的过电位较高之故,尽管这些离子的还原电位较负:

$$E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0 = -0.126\text{V}$$

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0.762\text{V}$$

2. 阳极反应

同时,在直流电场作用下,海水中的 Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- 以及 OH^- 等阴离子向阳极方向迁移,则阳极上发生电极反应的电极电位是:



阳极反应为氧化反应,电极电位值越小的电极反应越容易进行;电极电位值越大的电极反应越难以进行。从计算来看,应该先发生释氧反应。由于释氧反应的过电位高,因此,释氯反应反而容易进行,因为释氧和释氯的电极电位相差不大,因此,除了释氯反应外,还有一部分氧气释出。溶液的 pH 值越高, Cl^- 离子浓度越低,电极上的电流密度越大,则释氧反应越容易进行。

溶液中, SO_4^{2-} 和 HCO_3^- 等阴离子在一般情况下不会在阳极上发生氧化反应。

从电极反应的电极电位,还可以判断电极材料是否耐腐蚀,以便更正确地选择电极材料。

例如以铁作正极,其电极反应为:



也就是说,铁的阳极溶解反应的标准电极电位只有 -0.440V , 远负于释氯反应的标准电极电位 ($+1.360\text{V}$), 因此,铁在氯化物溶液中作为阳极,首先发生的是铁的阳极溶解反应,是不耐腐蚀的。至于铁在某些介质中可以作为阳极而不被腐蚀,是因为在这种情况下,铁表面已形成铁的氧化物,电极反应为释氧反应,与铁的阳极溶解反应完全不同,因此,电极反应的电极电位也不同。

又例如以铅作为阳极,在氯化物溶液中也很容易腐蚀,因为铅的阳极溶解反应的标准电极电位 ($E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0 = -0.126\text{V}$) 远远小于释氯反应的标准电极电位 ($E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^0 = +1.360\text{V}$)。但是,如果铅在酸性溶液中或硫酸盐溶液中作为阳极使用时,铅的表面形成一层二氧化铅。二氧化铅非常耐腐蚀,如果二氧化铅未被破坏,铅一般不会因为电极反应而损耗。

第三节 电渗析电极应具备的条件

目前,国内电渗析装置主要应用二氧化钌电极、石墨电极、不锈钢电极以及铅板电极等。国外电渗析装置主要应用钛镀铂或钽镀铂电极、石墨电极、不锈钢电极等。

电渗析装置对其电极材料的要求与其他应用(例如氯碱工业、阴极保护等)的要求有所不同。因此,选择适当的电极材料对于保证电渗析装置的效率和使用期有着重要意义,一般说来,电渗析电极应具备下列条件:

1. 具有良好的化学及电化学稳定性

目前电渗析装置通常采取调换电极极性的方式运转,这就要求同一种电极材料既能作为阳极,又能作为阴极使用。也就是说,同一种电极材料,不仅能够耐阳极氧化,而且能够经得起阴极还原,这就给电极选材上带来更高的要求。例如二氧化铅电极,作为阳极是很好的电极材料,但它不能作为阴极使用,因为阴极反应会使 PbO_2 镀层破坏。又例如不锈钢电极,在氯化物溶液中,它能作为阴极使用,作为阳极时,它会被氧化而腐蚀。因此,电渗析电极的使用条件是相当苛刻的,特别是对它的耐腐蚀的要求。一般说来,阴极材料比较好选择,不锈钢、钛材等都为很好的阴极材料。单纯作为阳极使用的电极材料相对来说也比较好选择。既能作阳极,又能作为阴极材料比较难选择了。过去人们曾经使用复合电极来解决这一矛盾。

2. 导电性能好

电极材料应该是电的良导体。若导电性能不好,电阻大,会产生发热现象,不但能耗增加,而且还可能引起电极接线柱处漏水,甚至引起电极的腐蚀。这方面失败的例子亦不少见。因此,在选择电极材料时,要选择导电性能好的材料,特别是电极接线柱,要尽量选择导电率大的金属。

3. 机械性能好

电渗析电极往往需要加工成一定形状。有时甚至是特殊的结构的形状,这就需要电极材料具有较好的机械性能,以满足电极加工的要求。有些电极材料,例如磁性氧化铁电极,尽管其耐腐蚀性能很好,但机械强度差,也就不宜于应用于电渗析方面。

另外,电渗析装置需定期拆洗,并且还要运输,如电极材料机械性能不好,往往会损坏。

4. 具有较低的过电位

在电渗析过程中,阳极反应一般释出氯气和氧气,阴极反应释出氢气。因此,电极材料对于氯气、氧气及氢气的释出应具备较好的催化性能,以降低电极对氯、氧和氢的过电位。例如目前电渗析装置所使用的石墨、二氧化钌等电极材料对氯的过电位都比较低。铁和铂对于氢的释放具有较好的催化性能。如前所述,电渗析装置往往需要定期调换极性,为了方便和消除阴极反应的沉淀物,常常使用同一种材料作为阴、阳极。同一种电极材料要满足氯、氧、氢的过电位都低的要求,是很困难的。不过,电渗析过程中,电流密度一般都不太高,电极的电位在两电极之间的总压降中的比例是很小的。所以,常规电渗析过电位的要求是不高的,甚至一般不予以考虑。

但是,在单阳膜电解或几张膜的电渗析装置中,一般不采取调换极性的方式运行。对降低电极过电位的要求较高。因为电极的电位在两电极间的端电压中的比例大,而且电流密度往往又比较高,选择过电位比较低的电极材料,在降低能耗方面有重要意义。

5. 轻便

轻便的电渗析电极,便于安装和拆洗,可以减轻检修人员的劳动强度,特别对于大尺寸的电渗析装置,轻便的电极显得尤为重要。

6. 资源丰富、价格便宜

电极材料有丰富的资源,便于选购。廉价的电极材料有利于降低生产成本。对于电极成本的计算,不仅要考虑电极材料本身的价格,还要考虑电极加工的难易程度以及电极使用的寿命等条件,有些电极材料,价格可能比较低,但使用寿命很短;而有些电极材料,可能价格比较昂贵,但使用寿命长。综合考虑其成本,可能前者高于后者。应该注意,在电极设计加工中,不少是把电极框、配水框等联合成一体。如果电极材料腐蚀了,往往电极框、配水框都要报废。因此,电极材料具有较长的使用寿命会获得较好的经济效益。

第四节 二氧化钌电极

一、基本理论

钛虽然是一种耐腐蚀性能很好的金属,但它不能直接作为阳极使用。因为钛作为阳极材料时,其表面由于阳极氧化会形成一层高电阻氧化膜,致使电流很小,电位很高。这是一种很好的阴极材料。所以有人称钛为贵金属。为了使钛能作为阳极使用,在本世纪 60 年代发明了钛基体上涂一层所谓陶瓷-电催化-半导体 (Ceramic-Electrocatalytic-Semiconductor) 简称 (CESC 涂层。这种电极耐腐蚀,性能稳定^[5-20]。

该电极是用热分解法制备的。先将钛基去油脂,用 10% 草酸腐蚀 3h 或用其他方法处理,使钛形成粗糙的表面。再把三氯化钌 (RuCl_3)、氯铱酸 (H_2IrCl_6) 以及钛酸丁酯 [$\text{Ti}(\text{OBu})_4$] 按一定比例用 36% 的盐酸和异丙醇配制涂液,按一定顺序涂在处理好的钛基体表面上。每涂一次,用红外灯烤干,然后放到 450℃ 的炉子里烘焙 15min,取出冷却后,再涂下一次。这样反复涂、烤、烘焙 15—20 次,最后一次在 450℃ 炉子里烘焙 1h,以使涂层完全转化成二氧化钌、二氧化铱以及二氧化钛的固熔体。为了方便起见,通常称该电极为二氧化钌电极或钛涂钌电极。

由于钌、铱、钛的离子半径非常接近(分别为 0.65 Å, 0.66 Å, 0.68 Å),点阵结构和空间群属于同一类型,因此,在热处理的共氧化过程中,能够形成 $\text{RuO}_2\text{-IrO}_2\text{-TiO}_2$ 的固熔体,具有牢固的稳定性。

CESC 涂层是以二氧化钛为主的。二氧化钛是陶瓷的主要原料,涂层经高温烘焙后,可以象陶瓷一样,牢固地粘附在钛基体上。但二氧化钛的导电性能特别差,所以涂层中需要有二氧化钌和二氧化铱,由同晶型的二氧化钌和二氧化钛生成扭变的 N 型混合晶体,其中存在一些氧原子的缺位,因此具有金属导电的实质,可以将阳极表面的电子导入到金属钛上。二氧化钌为释氯催化剂,它对于氯气的释出具有催化活性,因此它对于氯的过电位较低。但是,

二氧化钌对于氧的释出会导致活性层(CESC 涂层称活性层)钝化,以致电极电位上升,甚至电极不导电。因此,为了延长电极的使用寿命,涂层中又增加了二氧化铱的成分。实践证明,对于电渗析用的二氧化钌电极来说,涂层中加铱成分和不加铱成分,其使用寿命相差很大,涂层加铱,电极的使用寿命比不加铱的电极提高十几倍以上,可见铱在电渗析用二氧化钌电极涂层中的重要作用。据报道^[10],铱对于氧的形成和还原反应表现出可逆性。而且,铱上的释氧速度是很快的。对于氧的释出反应,铱具有很好的催化活性。从电渗析电极的反应我们知道,阳极上除氯外,还要释出大量氧气。所以电极涂层中,加进铱的成分,大大提高了电极的使用寿命。

使用铂族金属氧化物比使用铂族金属作为电极材料,还有以下优点:

(1)铂族金属氧化物比铂族金属更耐电解产物的腐蚀。例如在氯碱工业中,每生产 1t 氯气,消耗钯 50g 以上,而用其氧化物,只消耗 0.5g,相差 100 倍。

(2)铂族金属氧化物比铂族金属更容易以任何一种比例加到涂层中去。

(3)由于铂族金属氧化物有很好的耐腐蚀性能,所以其涂层可以薄些。这在经济上是合算的,技术上是可行的。

(4)铂族金属氧化物比铂族金属更容易使电极具有催化活性。

二、二氧化钌电极的特点

氯碱工业中,广泛使用二氧化钌作为阳极材料。意大利 Beer 教授与英国 ICI 公司于 1960 年首先开展了氧化物涂层材料的研究。1965 年 Beer 用钌的氧化物涂层制成的电极首先获得专利。1966 年 Beer 的二氧化钌电极研究成果在意大利的 De Nora 公司首先实现了工业化。据前几年统计,全世界近 25%,日本 30%的氯是用二氧化钌阳极电解槽生产的,用二氧化钌电极取代石墨电极风靡一时。我国的氯碱工业,近年来也广泛使用二氧化钌电极取代石墨电极,并且取得可喜的成果。

电渗析与氯碱工业上所用的二氧化钌电极^[21]有以下不同之处。

1. 使用方式不同

电渗析装置通常都采取调换电极极性的方式运行,阳极和阴极一般都采用同一种电极材料。显然,电渗析二氧化钌电极的使用条件要比氯碱工业苛刻。它既要作为阳极,能够耐阳极氧化;而且还要作阴极,经得起阴极的还原反应。氧化物电极,作为阳极使用,是比较合适的,但是作为阴极使用,则需要足够的耐还原性。因此,电渗析电极材料需要在耐腐蚀性能方面特别处理。

2. 电极反应不同

氯碱工业用的二氧化钌电极,仅仅作为阳极使用,而电渗析用的二氧化钌电极还通常需作为阴极使用,这样,在电极反应方面有两点不同于氯碱工业。

(1)电渗析用的二氧化钌电极除了阳极反应外,还有阴极反应。阴极反应是还原反应,对于电渗析水处理过程来说,阴极反应一般是释氢。如前所述,阴极反应往往会使氧化物还原。这对于氯碱工业用的二氧化钌电极来说,这个条件是不存在的。

(2)阳极反应与氯碱工业也不同。从电极反应中我们知道,氯碱工业是电解饱和氯化钠

溶液,其阳极反应主要是释氯,阳极上氧气的释出是极少的。而在电渗析中的阳极反应,情况比较复杂。根据所处理的水溶液成分的不同,阳极反应产物也会随之变化。例如,电渗析所处理的水是氯化钠型的,当然,氯化钠的含量不会太高,即使海水中所含的氯化钠也只有3%左右,阳极反应除了释氯以外,还有相当数量的氧释出。如果电渗析所处理的溶液是碳酸氢盐或硫酸盐型的,则阳极反应主要是释氧。二氧化钌的阳极释氧,对电极寿命影响很大,往往造成电极电位升高,电极寿命缩短。

3. 电极配方不同

由于电渗析用的二氧化钌电极,其电极反应以及电极的使用方法与氯碱工业不同,因此,二氧化钌电极涂层成分的配方也与氯碱工业上的不同。一般说来,氯碱工业用的二氧化钌电极不加铌的成分,而且钛的含量也比较低,而在电渗析用的二氧化钌电极的涂层中,除了钌的成分外,还增加了铌的成分;同时,钛的含量也比氯碱工业上用的多。从下面两个表中,可以看出两者的明显不同。

表 6-4 阳极寿命比较*

电极	寿命(min)	平均值(min)
涂层中含有铌	2590	2490
	2405	
	2335	
涂层中不含有铌	190	200
	182	
	230	

* 测试条件:(1)溶液浓度:2N H₂SO₄;
(2)电流密度: $i=2\text{A}/\text{cm}^2$;
(3)温度:30℃。

表 6-5 电极涂层中不同配方对电极寿命的影响*

电极	寿命(h)
涂层中不含铌,含少量钛	24
涂层中不含铌,含过量的钛	120
涂层中含有铌和少量的钛	336
涂层中含有铌和较多的钛	2232

* 测试条件:(1)溶液浓度 32 000mg/L NaCl;
(2)电流密度 $i=80\text{mA}/\text{cm}^2$;
(3)每 24h 调换电极极性一次。

从上面表中还可以看出,电极涂层中,钛的含量不能太少,否则电极寿命会缩短;同时,尽管含较多的钛会增加电极的耐腐蚀性能,但过量的钛反会导致电极寿命缩短。

应该说明,二氧化钌电极涂层中,钛含量增加,其电极电位也增加,这对于氯碱工业用的电极是不能接受的。因为氯碱工业上电解氯化钠,其电流密度是相当大的(一般为 100—200mA/cm²),电极电位增加,将会消耗大量电能。而在电渗析过程中,电流密度一般都比较小(一般为 5—20mA/cm²),而且是多隔室的,电压降主要都消耗在膜堆上,所以电极电位增加,其电能的消耗是微不足道的。

三、电极 的 性 能

1. 阳极过电位与氯化钠溶液的关系

如上所述,二氧化钌电极为释氯催化剂,因此,当氯化钠溶液的浓度增加时,其阳极的过电位降低。图 6-7 表示不同浓度的氯化钠溶液中,阳极的过电位值。可以看出,随着氯化钠浓度的增加,其阳极的过电位降低。这表明该电极对于氯的过电位较低。而对于氧的过电位较高。因此,该电极最适合用于氯化物浓度较大的场合。

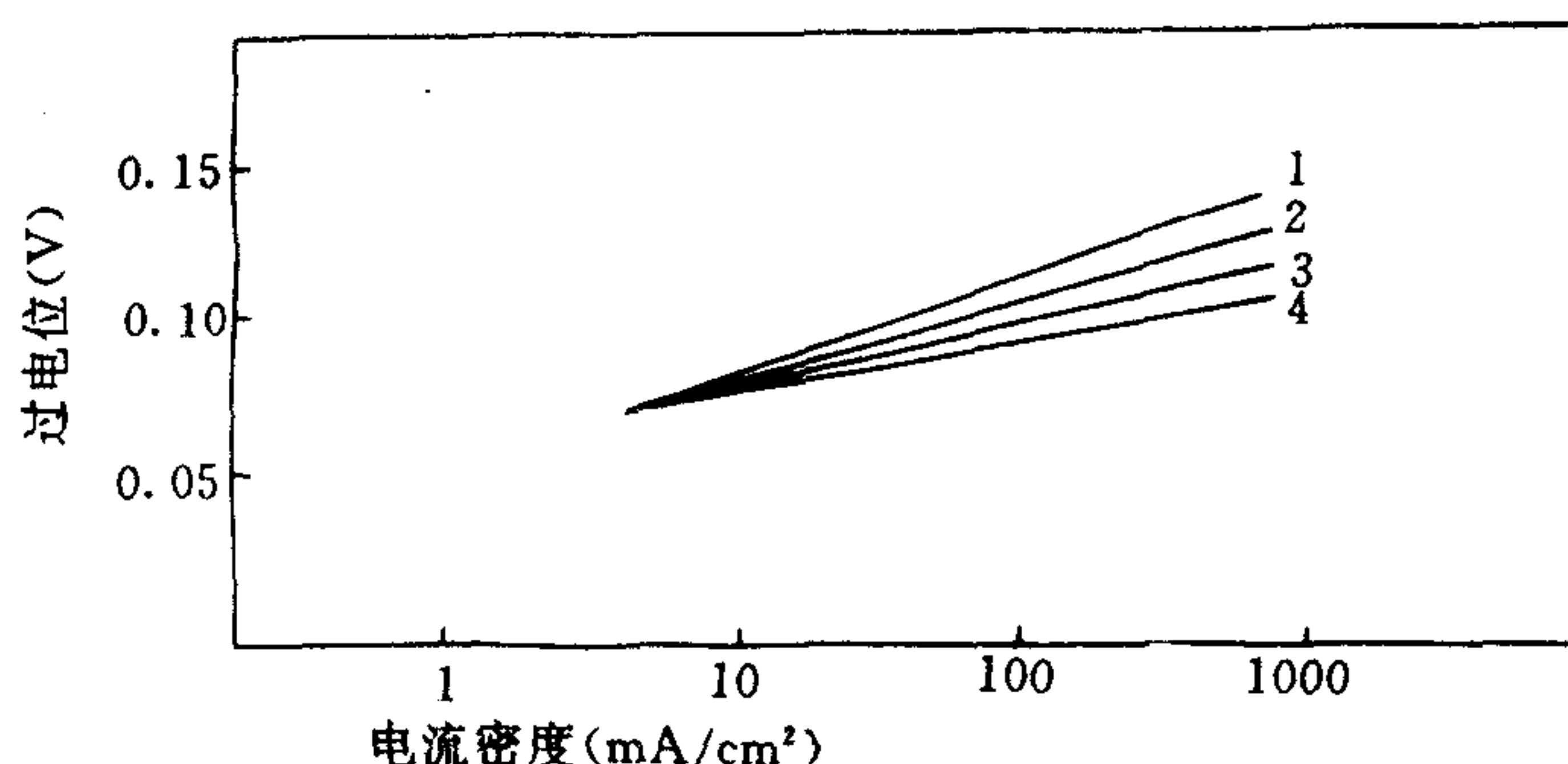


图 6-7 二氧化钛电极的阳极过电位与 NaCl 浓度之间的关系
1. 1mol/L NaCl; 2. 2mol/L NaCl; 3. 3mol/L NaCl; 4. 4mol/L NaCl

2. 释氯和释氧的相对数量与电流密度以及溶液浓度之间的关系

在电渗析所处理的水质中,除海水外,一般 Cl^- 的含量都不太高,因此,阳极反应不仅释氯,而且释氧。阳极反应释氯和释氧的相对数量不能通过热力学方程计算出来,因为它们主要受动力学控制,可以从实验中得出相对的结果。从图 6-8 中可以明显看出,氯化钠溶液浓度越大,电极的电流密度越小,则释出氯的相对数量就越大;相反,氯化钠溶液的浓度越小,电极的电流密度越大,则释出氧的相对数量越大。例如,在 7600mg/L 的氯化钠溶液中,当电极的电流密度为 500mA/cm² 时,释氯的相对数量为 65%左右,释氧的相对数量为 35%左右;而当电极的电流密度为 1000mA/cm² 时,则释氯的相对数量为 48%左右,而释氧的相对数量为 52%左右。

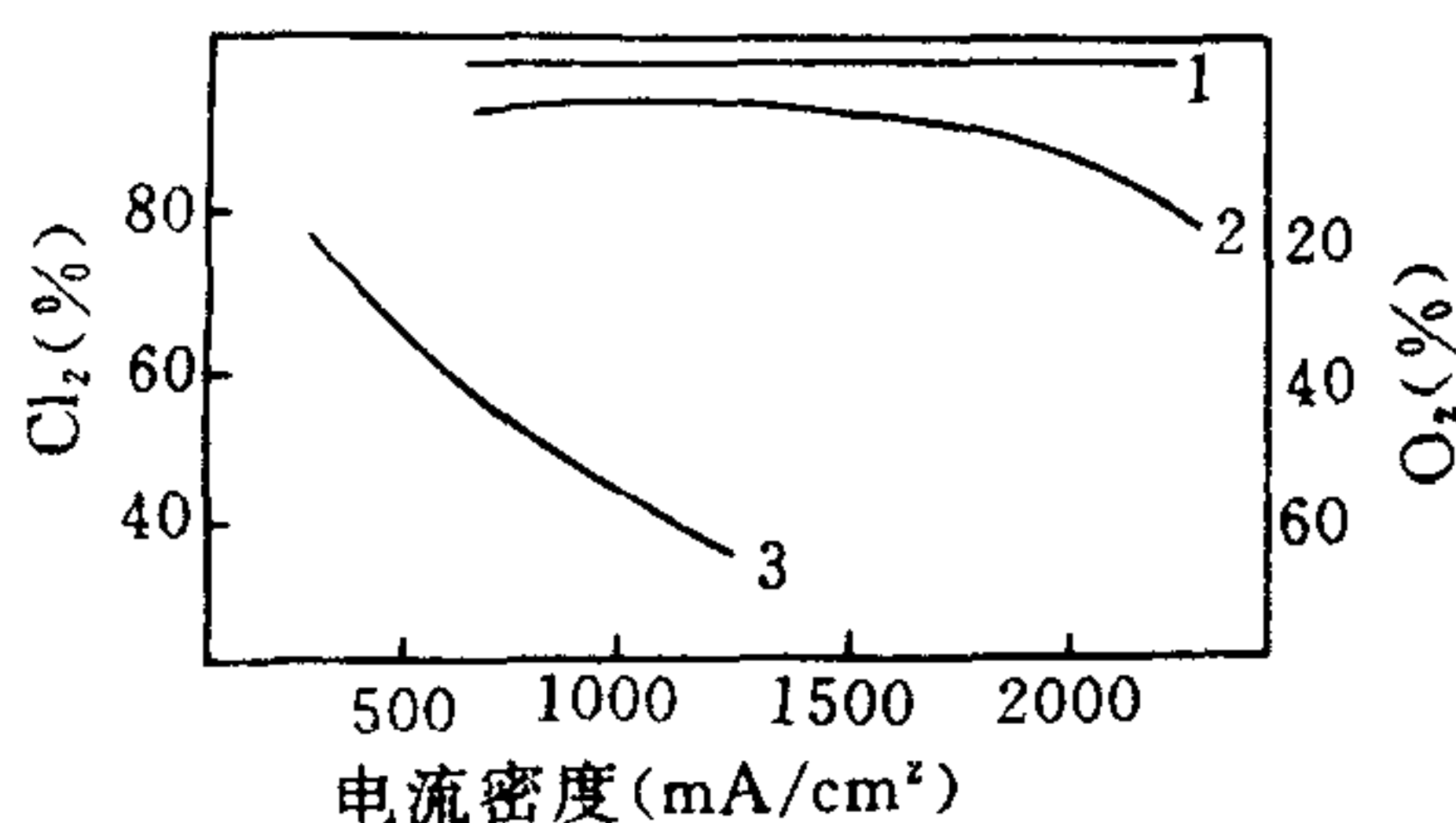


图 6-8 释氧和释氯的相对数量与电流密度以及 NaCl 浓度之间的关系
1. 58 500mg/L Cl^- ; 2. 23 400mg/L Cl^- ; 3. 7 600mg/L Cl^-

3. 阳极过电位在运行过程中的变化

二氧化钛电极在各种介质中应用,在正常情况下,阳极电位基本上没有什么变化,即使稍有上升的趋势,其上升的幅度也是很小的,一般只上升几百毫伏,甚至更小。但是当运行到一定时间,阳极电位急剧上升,其表现为槽压(即两电极之间的电压降)升高,有时可升高 5—7V,甚至更高,同时电流密度降低。这主要是由于电极涂层中活性物质钝化所造成的,它表明电极已不能再用了。根据二氧化钛电极这一特有的性质,可以正确判断电极的使用寿命。例如在电渗析装置中,使用二氧化钛电极,如果运行过程中,发现电压急剧上升,电流急剧下降,很有可能就是二氧化钛电极已经损坏,需要调换新的电极。

4. 电极寿命与电流密度之间的关系

二氧化钨电极的使用寿命与电极上电流密度的关系极为密切。电极的电流密度增加,其使用寿命缩短,两者之间不呈直线关系,而是曲线关系。从图6-9可以看出,电流密度减小

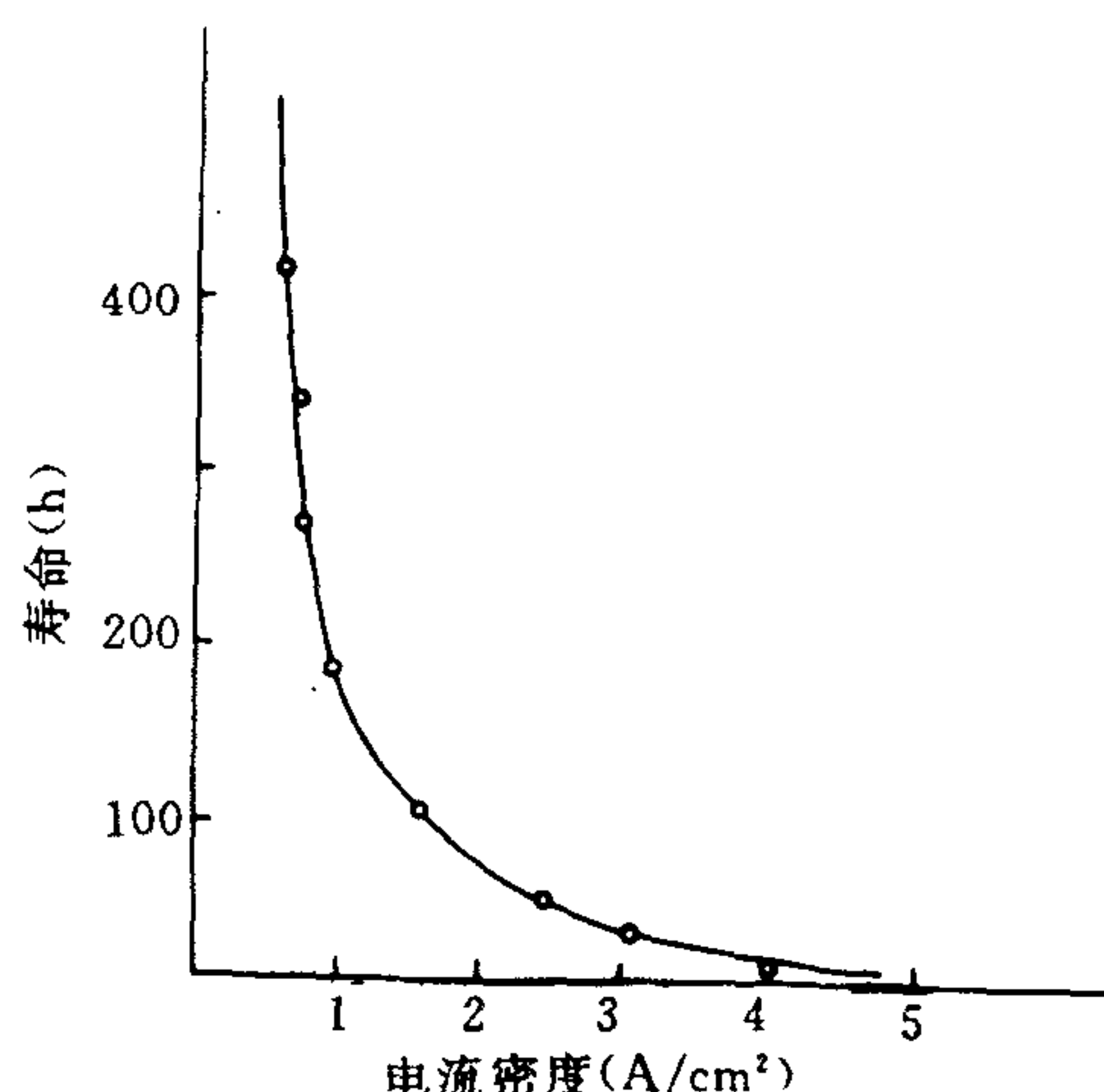


图 6-9 二氧化钨电极的寿命与电流密度之间的关系
(2N H₂SO₄ 中, 30℃)

一点,则电极的寿命却有较大幅度的增加。因此,该电极在应用过程中,适当降低电极的电流密度是有利的。十多年的现场使用数据也说明,适当降低二氧化钨电极的电流密度,可以大大延长该电极的使用时间。在实际应用中,二氧化钨电极的电流密度一般都控制在 20mA/cm² 以下。控制电极的电流密度,对于板状电极来说,是很难办到的,但对于丝状电极来说,却是实际可行的。例如用于海水淡化^[22],因为电流比较大,电极上的电流密度也比较大,我们则采取两排丝的形式,并且使电极丝之间的距离减小,这样就大大增加了电极的使用面积,从而降低了电极的电流密度。

四、二氧化钨电极寿命的快速测定

1. 基本原理

从二氧化钨电极的制备中我们可以看出,该电极是钛基体上涂敷一层所谓的“活性层”,这层“活性层”是疏松、多孔的结构。在电极反应过程中,反应离子主要靠这层“活性层”起作用。在电渗析过程中,在活性层-溶液界面上就有部分氧放电,这部分放电的氧就被吸附在活性层表面,进而以扩散或迁移的方式穿透疏松的活性层到达活性层-钛基界面上,最后氧被化学吸附到钛基体上,形成导电性能很差的二氧化钛。二氧化钛在钛基上形成,导致电极电位升高。当电极电位达到一定值时,涂层中的二氧化钨就会部分地转化成四氧化钨(挥发性气体)而损失,致使活性层钝化,电极电位急剧上升。也有人认为,电极活性层的钝化是由于同晶型的二氧化钨和二氧化钛生成了扭变 N 型混合晶体,其中存在的氧原子缺位被释氧反应所填满造成的。电极活性层钝化后,有时甚至连钛基体也被腐蚀。因此,二氧化钨电极对于释氧反应极为不利。

大家知道 硫酸是很强的氧化剂,在硫酸电解过程中,阳极反应主要是释氧。大的电流密度,又会加速电极活性层的钝化作用。据此,可以设计一个二氧化钨电极的快速测定装置。

2. 测定方法

二氧化钨电极寿命的快速测定装置如图 6-10。在 1 000ml 或 2 000ml 的烧杯中,以 2N H_2SO_4 作为电解质溶液,钛丝作为阴极材料,被测的二氧化钨电极丝作为阳极材料。以稳流器作为电源,通以 $2A/cm^2$ 的电流密度,也可以用整流器作为电源,不过,利用整流器作为电源时,要随时调节电压,保持电流恒定。当阳极的电极电位或槽电压明显上升时,例如上升 5V,则认为二氧化钨电极的活性层已钝化,电极不能再用。电极电位明显上升以前的运行时间,就是该电极的寿命。如图 6-11 所示。

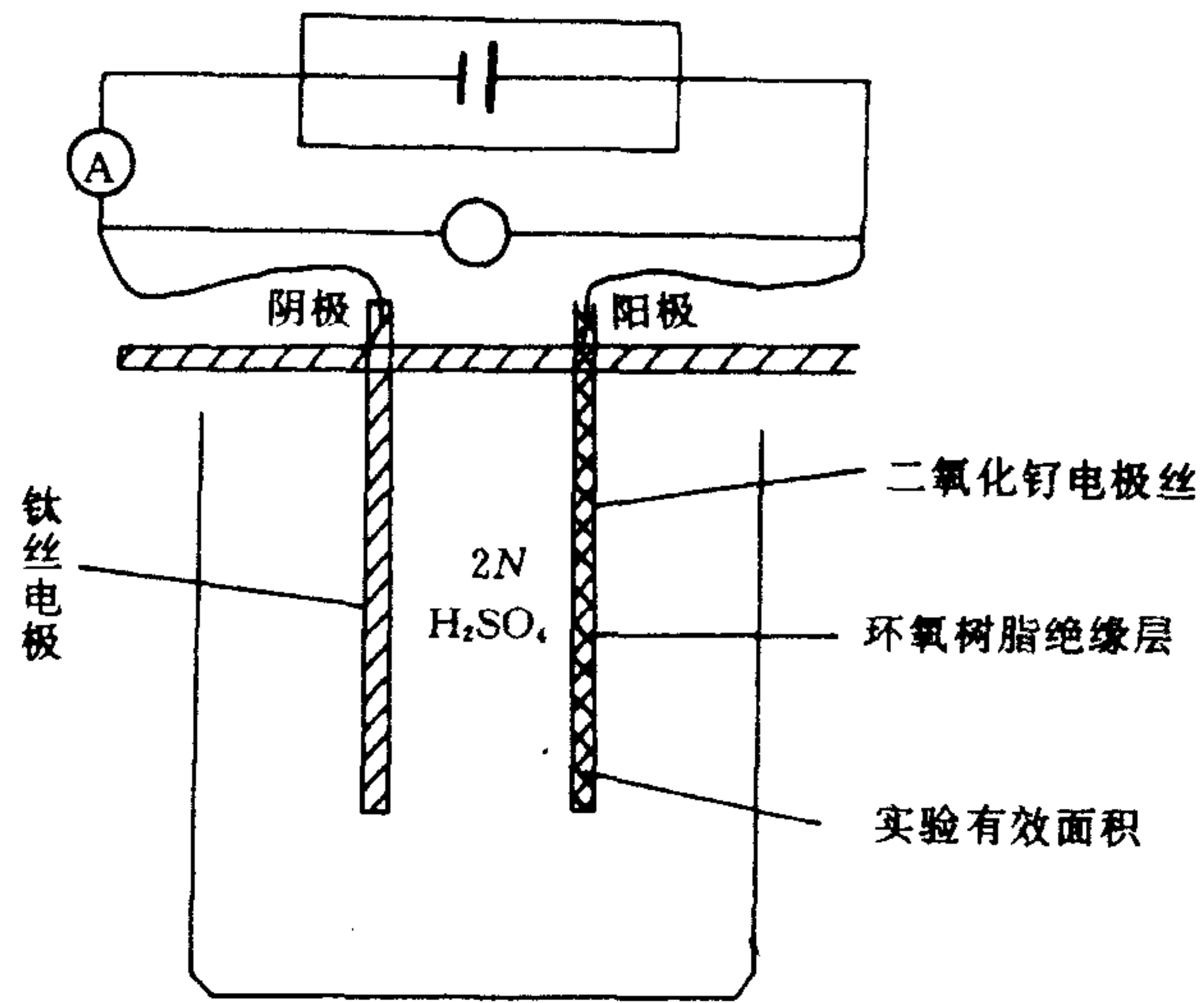


图 6-10 二氧化钨电极寿命快速测定示意图

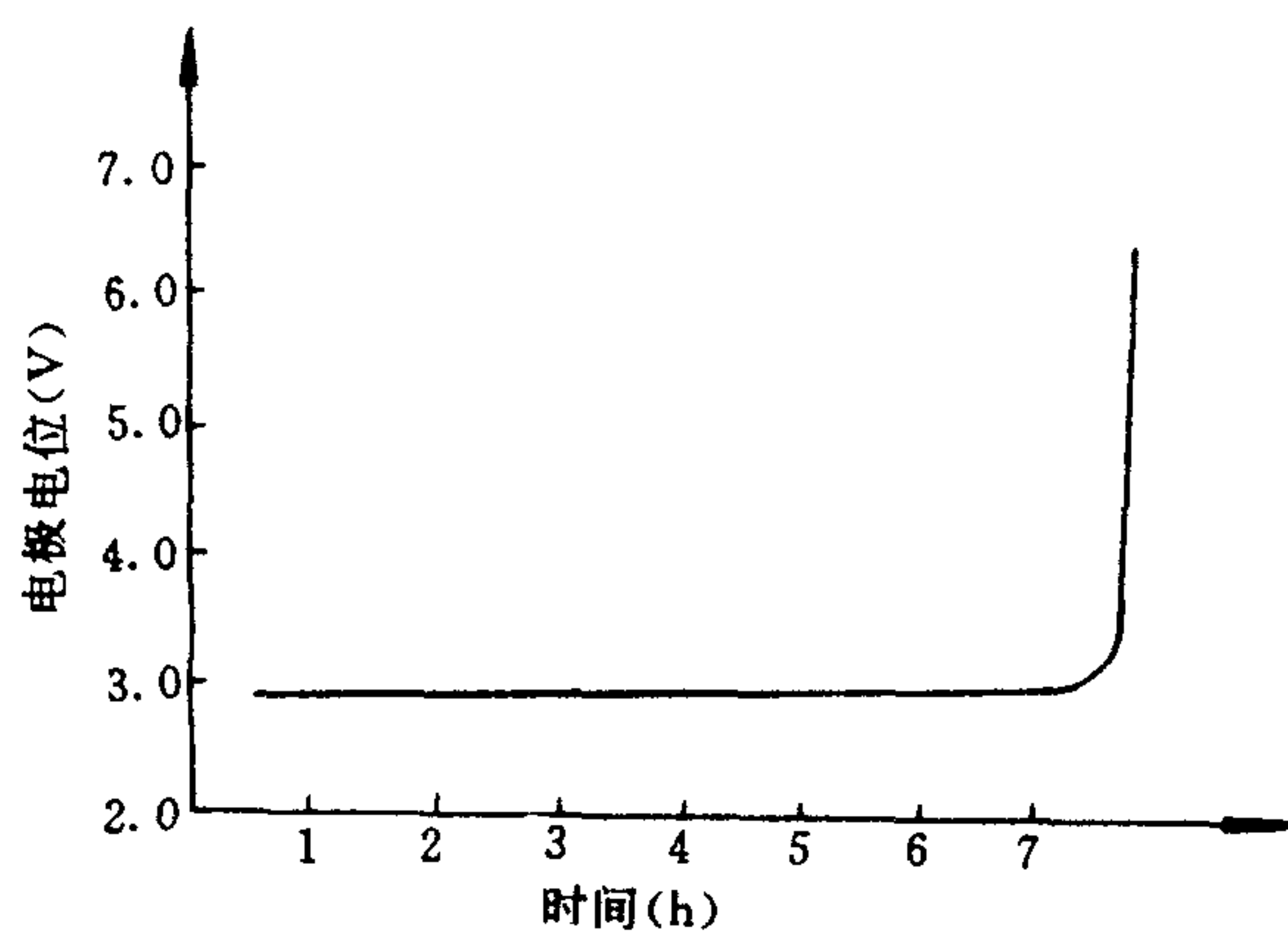


图 6-11 2N H_2SO_4 中,二氧化钨阳极在通电过程中电极电位的变化
(电流密度 $i=2A/cm^2$, $30\text{ }^{\circ}C$)

在测定过程中,为了不使电流过大,往往把被测的二氧化钨电极丝的大部分面积用环氧树脂或其他绝缘粘合剂密封,留出 1—2 cm^2 的有效实验面积,并准确计算,然后根据有效实

验面积计算出通多少电流。

一般说来,在测定过程中,看电解槽的电压的变化就可以了。当然,最好是测定阳极电位的变化。用测定阳极电位变化的装置比较复杂,而且还需要恒电位仪、参比电极、鲁金毛细管等装置,具体方法不在此叙述。

用这种快速测定电极寿命的方法,可以预测出二氧化钌电极质量的优劣。这种方法虽是相对的,但却比较可靠。几年来的实验和实践证明,当快速测定电极的寿命达 10h 以上,在现场实地运行时,将电流密度控制在 $20\text{mA}/\text{cm}^2$ 以下,则电极的使用寿命可达两年以上;如果快速测定的寿命达 30h 以上,则电极寿命可达五年以上,目前二氧化钌电极在现场使用五年乃至七年的例子不少见。

提高二氧化钌的制备工艺,有效地控制电极的电流密度以及合理的使用,可以延长该电极的使用寿命。

五、适合应用的水质范围

二氧化钌电极适应的水质范围比较广。在常规电渗析所处理的水溶液中,几乎都可以使用该电极。但是,从电极反应中知道,该电极为释氯催化剂,因此,它最适合在氯化物溶液中应用,而且氯化物溶液的浓度越高,它的适应性就越好。由于在电极的涂层中,加进铌的成分和较多的钛,电极的耐腐性大大增加;另一方面,由于电渗析所使用的电流密度一般都比较小,因此该电极在其他水型(例如硫酸盐水型、碳酸氢盐水型等)中应用也是可行的。

就该电极应用的溶液 pH 值范围讲,它最适合在酸性溶液中或中性溶液中应用,不适合在碱性溶液中应用。因为在碱性溶液中,二氧化钌在较低的电位值上就可转化成气体的四氧化钌。因此,在电渗析装置中,应用二氧化钌电极,注意电极上和阴极室不要有 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 等沉淀物积累,因为这些沉淀物是碱性物质,容易加速二氧化钌电极活性层的钝化,使沉淀物及时冲出极室,是该电极应用中注意的事项之一。

第五节 石墨电极

石墨电极是电化学生产过程中经典的电极材料之一。由于它比较耐腐蚀,氯的过电位低,价格便宜,无毒等优点,所以在氯碱工业中,一直占统治地位。随着二氧化钌电极的出现,它才逐渐被取代。石墨电极的缺点是,质地脆,容易磨损,比较笨重。尽管如此,它仍在电化学生产中,作为阳极使用。目前,石墨是电渗析装置中的主要电极材料之一。

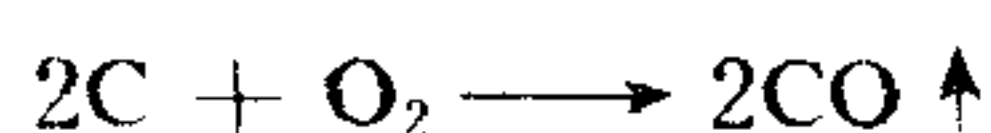
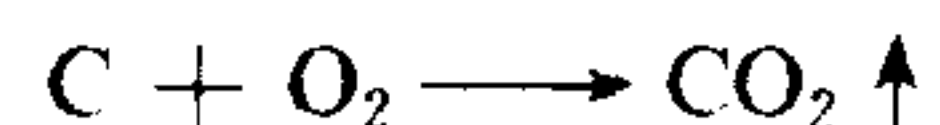
一、腐蚀机理

石墨电极在电渗析装置中应用,若处理得好,可以使用一、二年,如果处理不好,几个月就不能再用了。石墨电极的损耗,主要是由两个原因造成的,即电化学作用和机械磨损。

1. 电化学作用

‘大家知道,石墨电极适合在氯化物溶液中应用,从电极反应可以知道,在电渗析所处理的水质中,阳极反应除了释氯以外,还有氧气释出,特别在 Cl^- 浓度较低的溶液中,释出氧的

比例是相当大的。由于氧的释出,尤其是初生态氧,在有湿氯的情况下,碳(石墨的主要成分)就会与氧发生反应。生成二氧化碳或一氧化碳:



从而,石墨电极就会损耗。但是,由于电化学反应使石墨电极损耗的量是很少的。

2. 机械磨损

在电渗析装置中,石墨电极的损耗主要是机械磨损。其机械作用主要是极水水流的冲刷和电极反应所产生的气体的冲击。为了保证极室内的沉淀物及时冲出极室外,极水流速一般都较大,大的极水流速,对石墨电极具有猛烈的冲刷力。在电渗析装置中,石墨不仅作为阳极材料,而且同时还作为阴极材料,因此,电极反应不仅释氧,释氯,而且释氢。这些气体释出所形成的气泡,对石墨电极表面的小孔的冲击力是相当大的。

另外,电极反应主要是通过石墨的小孔进行的,在小孔中,由于石墨的被氧化和气体的析出,小孔的体积逐渐扩大,小孔的壁逐渐变薄。由于极水的冲刷,石墨的小颗粒就会脱落,也就是说,电化学腐蚀和机械磨损共同作用的结果,就会很快使石墨颗粒脱落。因此,电极的电流密度越大,极水的流速越大,石墨电极的损耗量也就越大。石墨电极颗粒的脱落,有时还可能堵塞极水流道。

二、石墨电极的浸渍处理

为了延长石墨电极的使用寿命,必须在使用前进行浸渍处理。石墨是由晶粒组成的,其晶粒越小,结构就越紧密,耐腐蚀性能也就越好;相反,晶粒越大,结构就越疏松,耐腐蚀性能也就越差。在电渗析装置中应用,一般选择晶粒小,结构紧密的石墨作为电极,而且在使用前,还要进行浸渍处理。石墨电极的处理通常是将其放在高温的沥青、石蜡、环氧树脂、酚醛树脂或呋喃树脂等中浸渍,为了增加浸渍深度,最好是在真空条件下进行处理。浸渍深度一般在1—2cm。

我们曾用下列方法浸渍石墨,得到较好效果:即先将加工好的石墨板分层置于200℃的烘箱中,保持3—4h,以除去石墨中的水分,然后放在200—220℃的石蜡槽中,浸渍2—3h,待石蜡槽温度降至70—80℃时,将石蜡板取出冷却即成。据国内有关厂家报道,他们先将加工好的石墨分层于200℃左右的烘箱中,保温12h,然后逐渐降温至150℃,再放入预先加温至120℃熔化的石蜡(80%)和蜂蜡(20%)槽中,恒温保持48h以上,最后蜡槽降至80—90℃,将石墨板取出冷却即成。据称,通过这样处理的石墨电极,在淡化苦咸水条件下,可使用两年以上。

实验证明,在电渗析装置中,不经过石蜡等物浸渍处理的石墨电极,是不耐腐蚀的,有的只能使用半年甚至几个月。相反,浸渍处理好的石墨电极,可以明显增加其耐腐蚀性能,使用时间可提高几倍。大家知道,石墨电极曾在氯碱工业上占过统治地位,其使用的电流密度尽管很大(一般为100mA/cm²左右),但经过浸渍处理的石墨电极仍可使用半年以上。

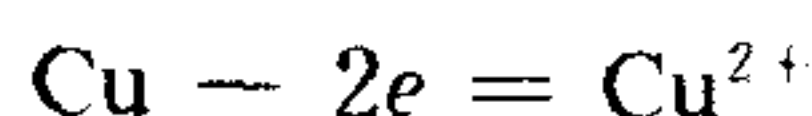
三、加工和应用时应注意的事项

(1)要选择晶粒小、结构紧密的石墨材料作为电极,并要经过使用前的浸渍处理。

(2)因为铜的导电率较高,在电渗析装置电极上,其接线柱一般为铜质的。为了减小铜材和石墨之间的接触电阻,防止发热现象的产生,两者之间的接触面积要尽量大些,而且两者要接触紧密。接线柱的横截面积要根据所通电流的值计算,切忌发热。因为发热现象产生后,不仅消耗电能,最主要的是往往引起漏水,造成严重后果。

(3)尺寸较大的电渗析装置,采用石墨作为电极材料时,可能要几块石墨拼接起来。拼接时,两石墨间的接触面积要尽量大些,并用铜质材料将它们连接起来,以减小电阻和使电流密度分布均匀。如果石墨接触不好,几块石墨间产生电位差,会造成电流分布不均匀,影响电渗析装置的脱盐效果。

(4)应用时,切忌接线柱和电解质溶液接触,更不要使接线柱漏水。否则,接线柱会由于电化学作用而腐蚀,甚至接线柱也会被腐蚀断,铜在水溶液中,作为阳极使用,是不耐腐蚀的,从电极反应知道,在氯化物中,铜会产生如下反应:



接线柱与水溶液接触,等于本身作为阳极,因此会产生严重腐蚀。

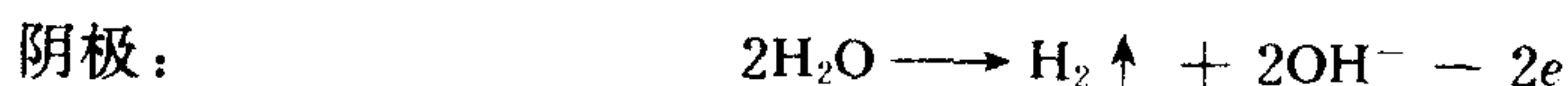
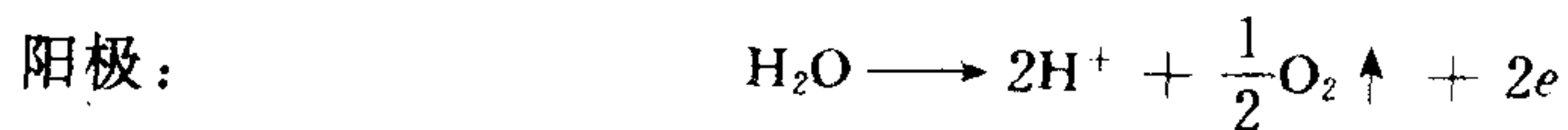
(5)石墨电极的工作平面要平整,以便电流密度分布均匀。电流密度分布不均匀,不仅影响电渗析装置的效率,而且会使石墨表面造成不均匀腐蚀,使石墨表面凹凸不平。

第六节 不锈钢电极

一、耐腐蚀机理

一般说来,不锈钢只能作为阴极材料,不能作为阳极材料。因为电渗析所处理的水质中,一般都含有 Cl^- , Cl^- 在水溶液中存在,会导致不锈钢阳极溶解,生成二价铁、铬、镍等离子。

但是,不锈钢在不同浓度的碳酸氢盐、硝酸盐溶液中,不仅可以作为阴极材料,而且还可以作为阳极材料使用^[23]。不锈钢在这种情况下,不溶解或溶解量极少。因为 HCO_3^- , NO_3^- , SO_4^{2-} 或 NO_2^- 等离子对不锈钢的氧化表面膜有保护作用。在电渗析装置中,如果选择上述几种电解质溶液作为极水循环使用,不锈钢就可以作为电极,调换电极极性运行。从电极反应知道,用上述几种电解质溶液作为极水,电解质(即上述各种盐)不会消耗,电极反应只消耗水。其主要的电极反应是:



如果溶液中氯离子含量较低,并存在适量的硝酸盐、碳酸氢盐或硫酸盐等,则不锈钢也可以作为阴、阳极在电渗析装置中调换电极极性应用。因为像 NO_3^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} 等这样一些离子对不锈钢表面氧化物的形成有促进作用,也就是说,像 NO_3^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} 等这样一些离子对不锈钢有缓蚀作用。由于这样一些离子的存在,防止了氯离子对不锈钢表面氧化物膜的

破坏。有趣的是,单纯的 HCO_3^- 对不锈钢毫无缓蚀作用,单纯的 SO_4^{2-} 离子的缓蚀作用也不明显,而两种离子的混合溶液,对不锈钢在氯离子浓度较低的溶液中,具有较好的缓蚀作用。

二、简单的腐蚀实验方法

一般说来,不锈钢电极可以在碱性溶液中作为阴、阳极调换电极极性使用。在碳酸氢盐水型或硫酸盐水型中,都可以作为阴、阳极使用。

为了确认不锈钢是否可以在某电渗析所处理的水质中应用,可以做一个简单的腐蚀实验。实验装置与图 6-10 基本相同,电源可以使用整流装置,不需要稳流器。实验时,不锈钢丝作为阴、阳极,溶液选用电渗析待处理的水质,通以 $10\text{—}50\text{mA}/\text{cm}^2$ 电流密度的电流,观察阳极附近水溶液颜色的变化。如果阳极附近水溶液没有变化,同时又可看出不锈钢阳极表面有气泡释出,则证明不锈钢不溶解,气泡是阳极反应所产生的氧气,那么不锈钢就可以在该水质中作为阴、阳极使用;如果阳极附近的水溶液颜色变浅绿色,这说明不锈钢溶解下来,浅绿色为 Fe^{2+} 等离子的颜色。这时还可同时看出不锈钢阳极表面没有气体释出,或气体释出的量极少。在这种情况下,不锈钢是不适合作为阴、阳极调换电极极性使用的。这一观察腐蚀实验只需几分钟的时间就可以完成。

使用不锈钢作为电极,不仅价格低廉,资源丰富,而且加工也十分方便。

第七节 其他一些电极材料

一、钛镀铂电极

众所周知,铂是电化学生产中优良的电极材料之一,它具有耐腐蚀性能好,导电性能好等优点。但是,由于价格昂贵,使它在工业上的应用受到限制。因此,国外研究成功钛镀铂电极^[24]。所谓钛镀铂电极就是用电镀的方法在钛基体上覆盖一层铂。铂层的厚度一般为几个微米。其镀液的成分一般为铂的亚硝基盐或二亚硝基盐,磷酸二胺以及氢氧化胺等混合物溶液。电镀时的电流密度一般为 $10\text{—}50\text{mA}/\text{cm}^2$,镀液温度为 90°C 以上。为了使镀层具有更优异的性能,也有的电镀后经高温退火处理。

钛镀铂电极和金属铂具有相似的性能^[25],在某些方面,它比金属铂更优越。例如在相同电位下,它比光滑的金属铂具有较大的电流密度。这是由于它的镀层具有较大的真实表面积之故。该电极的化学稳定性极高,可以在非常苛刻的条件下作为电极材料。例如在过氧化氢的生产中,在其他电极材料都不能胜任的情况下,它可以发挥其优异性能。而且它对于氯和氢过电位都比较低,对于氧的过电位则较高,可以在电渗析装置中用作阳极和阴极,并可以调换电极极性使用,应用的水质范围很广。因此钛镀铂是目前最好的电极材料之一。

钛镀铂电极(铂也同样)作为阳极时,由于阳极氧化,其表面形成一层氧化物。因此,它在使用过程中,也会消耗的,但消耗的量极少。例如在海水介质中,阳极电流密度为 $500\text{A}/\text{m}^2$ 时,铂的消耗量约为 $6\text{mg}/(\text{A} \cdot \text{Yr.})$ 。可以预料,在电渗析装置中,如果采用钛镀铂电极,以定期调换电极极性的方式运转,由于电极上氧化—还原的过程不断在进行,铂的消耗可能要大些。钛镀铂电极或铂电极的另一个缺点是容易发生惰性。例如在天然海水、氯化物、硫酸

盐等溶液中,阳极极化达到一定电位值时,会发生阻滞现象。随着时间的推移,电流密度下降,电极过程的反应速度降低。这是由于高价铂的形成以及电极反应所产生的氧在电极表面上吸附使电极惰化所造成的。因此,在电渗析装置中使用钛镀铂电极,电流密度也不能太高。

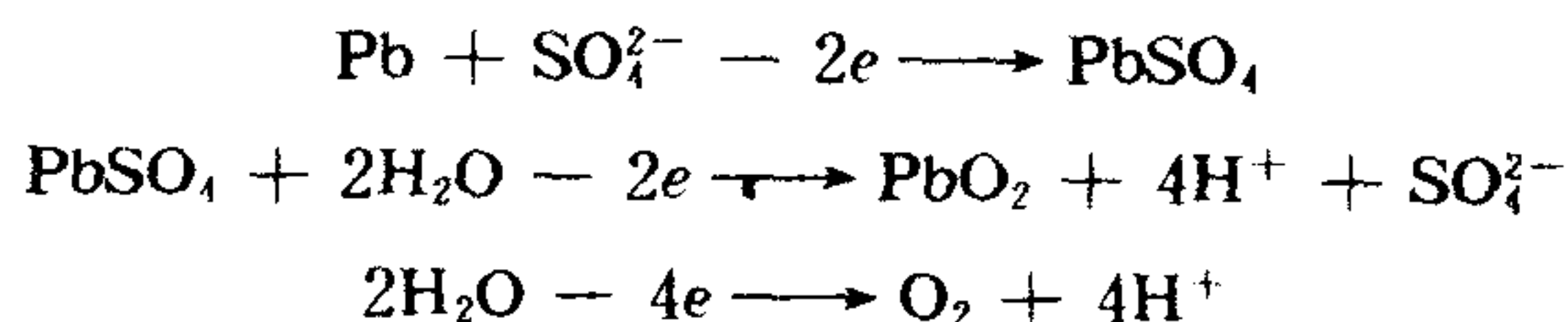
也可以把铂镀在钽基体上,称为钽镀铂电极,它的性能和钛镀铂相似。

在电渗析装置中,国外通常采用钛镀铂电极或钽镀铂电极,国内目前应用此电极材料的较少,一方面是由于铂价昂贵,钛镀铂电极的成本高;另一方面是电镀工艺技术目前尚存在一些问题,往往镀层产生一些微孔而导致铂镀层剥落。因此,此电极材料至今仍没能在我国电渗析技术中推广应用。

二、铅 电 极

国内不少人用铅板作为电渗析装置中的电极材料,往往使用不当造成严重的腐蚀现象。铅作为电化学过程中的电极材料由来已久,例如铅蓄电池等,我国电渗析装置使用铅作为电极材料,始于70年代初。

在电渗析装置中,采用铅作为电极材料,为了防止铅的腐蚀,最好是以硫酸盐溶液作为极水循环使用^[26]。当硫酸盐作为极水时,铅阳极发生下列电极反应:

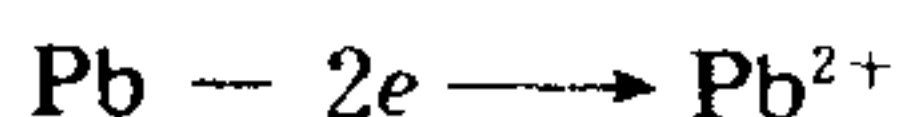


当铅表面被致密的二氧化铅覆盖后,这时的阳极反应主要是释氧。因为二氧化铅是耐氧化性能很好的电极材料,不会产生其他反应。

如果硫酸盐溶液中存在少量的氯离子,由于硫酸根离子可以促使表面氧化物的形成,防止了氯离子对氧化膜的破坏,铅电极也可以作为阳极使用。允许氯离子存在的最大浓度随硫酸根浓度的变化而有所不同。一般说来,两种离子的浓度比为10,即 $[\text{Cl}^-]:[\text{SO}_4^{2-}]=1:10$,则铅不被腐蚀。但是,这个比值又随所通过电极上的电流密度而发生变化。电流密度增加,所允许的氯离子的最大值增加,也就是说,电流密度越大,越容易在铅阳极上形成二氧化铅膜。例如,电流密度为 $5\text{mA}/\text{cm}^2$ 时,则允许 $[\text{Cl}^-]:[\text{SO}_4^{2-}]=1:10$;而当电流密度为 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 时,则允许 $[\text{Cl}^-]:[\text{SO}_4^{2-}]=1.6:10$,而铅阳极也不溶解。因此,使用铅作为阳极时,宜采用较大的电流密度。

阳极反应在铅电极表面生成的二氧化铅氧化膜,如果再改它作为阴极时,铅表面这层氧化物膜会破坏。因此,铅电极不适合在电渗析过程中,作为阴、阳极,调换电极极性使用。每调换一次电极极性,其铅上的氧化物膜就会被破坏而损耗,损耗的量约为 0.001mm 厚。由上述可以看出,铅电极只适合在硫酸盐溶液中作为阳极使用。

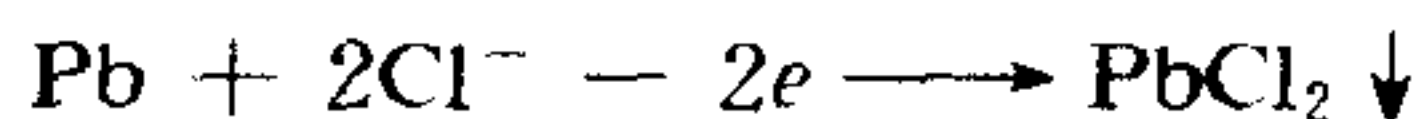
当铅电极在浓度高的氯化物溶液中应用,铅阳极会失去电子而溶解,



氯离子的存在,不仅阻碍 PbSO_4 或 PbO_2 的形成,而且对已经形成的 PbO_2 也有破坏作用。因此,铅电极不适合在氯化物溶液中应用。

为了确认铅板电极是否可以在某水质中应用,也可以做一个简单的腐蚀实验。实验装置与不锈钢的腐蚀实验相同,如图6-10实验时,铅条作为阴、阳极,电渗析待处理的水作为电

解质,通以 $10-50\text{mA}/\text{cm}^2$ 电流密度的电流,观察阳极附近水溶液颜色的变化。如果水溶液中,阳极附近的水溶液没有什么变化,同时又观察到铅阳极表面变黑,并有气体释出,这说明铅阳极不溶解。如果阳极附近溶液颜色变混浊,并有白色絮状物溶解下来,则说明铅阳极溶解,白色絮状物为氯化铅。



由上述可看出,铅电极在电渗析装置中应用,适应水质范围很小,而且铅有毒,使用铅电极的电渗析装置制出的水不宜饮用。铅的溶解腐蚀还会造成环境污染,因此,在电渗析装置上,最好不使用铅作为电极。

曾经有人用铅银合金(即铅中含银 $1\%-3\%$)或铅微铂电极(在铅板上嵌上一定面积比值的铂),企图改善铅系电极的耐腐蚀性能,但收效甚微,而且电极的成本昂贵。

三、二氧化铅电极

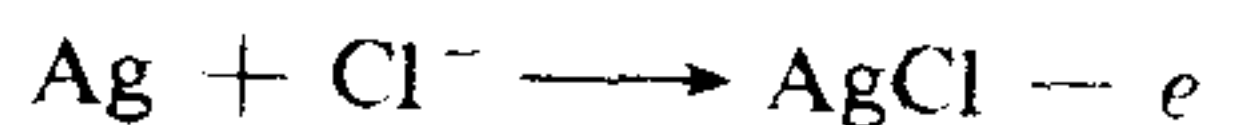
二氧化铅是一种性能优良的阳极材料,在某些场合可以取代铂电极。目前,二氧化铅电极已成功地应用在许多无机和有机化合物的电解生产,水下和地下的阴极保护、环境污染控制以及电浮选等方面作为阳极材料。

二氧化铅电极是用电镀方法制备而成的,目前可成功地在钛基体、石墨、陶瓷等材料上电镀。二氧化铅电极的耐阳极氧化性能非常好,适合作为阳极材料,尤其在酸性溶液中应用更佳。它的主要缺点是经不住阴极的还原作用,因此作为阴极使用时,二氧化铅镀层容易破坏。目前,该电极在电渗析回收钢铁工业中的废酸过程中,发挥了其优点,因为在这个过程中,不需要调换电极极性。在电渗析的某些特殊场合,例如循环脱盐法或复合电极情况下,可使该电极作为阳极。

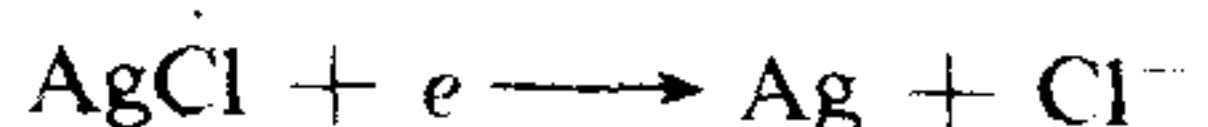
四、银-氯化银电极

银-氯化银电极是把熔融的氯化银(含有少量的氯化钠)浇铸在玻璃纤维管中,用导线引出接线柱构成的,然后把两块氯化银电极中的一块放在氯化钠溶液中作为阴极,转化为银,组成 $\text{Ag}-\text{AgCl}$ 电极体系。

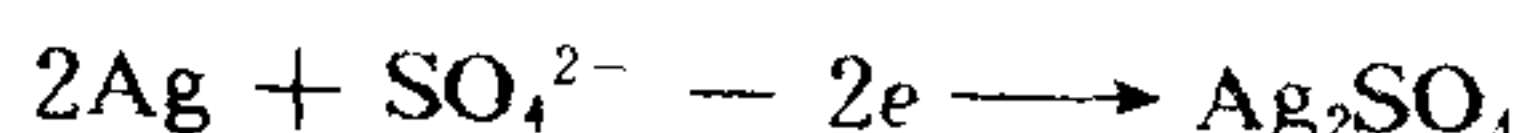
该电极适合在氯化物溶液中应用。当它被作为阳极时,产生下列电极反应:



当它作为阴极时,则产生银的还原反应:



$\text{Ag}-\text{AgCl}$ 电极的最大优点是,它不仅可以作为阴、阳极调换电极极性用于电渗析装置,而且电极反应中,不产生任何气体和阴极沉淀物。该电极的缺点是,价格昂贵,而且在应用过程中,溶液中的硫酸根离子对电极的性能有不利影响。当溶液中存在硫酸根离子时,阳极反应过程中,可能产生 Ag_2SO_4 :



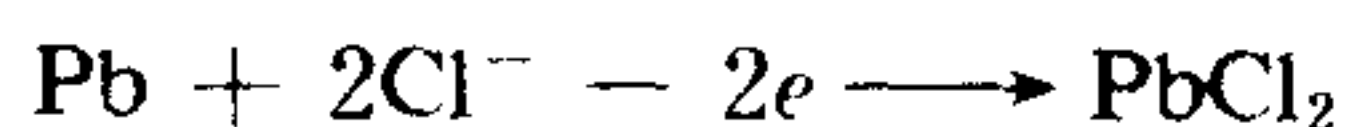
当阴极反应时, Ag_2SO_4 不容易还原成 Ag 。这样就使电极的调换电极极性的周期缩短,而且越来越短,以至不能应用。

该电极在电渗析和其他一些研究工作方面,有特殊用途。在电渗析装置用于特殊场合的

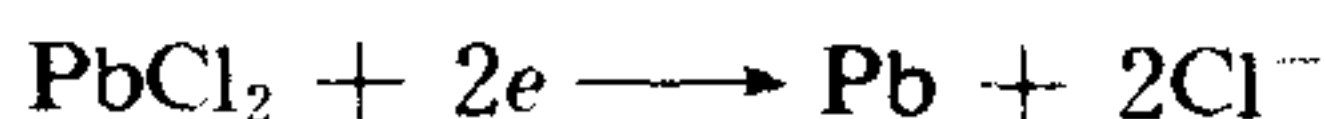
情况下,例如潜艇,也可以用 Ag-AgCl 电极作为电极材料。

与 Ag-AgCl 电极相似,也可以使用 Pb-PbCl₂ 电极体系。不同的是,铅和氯化铅不是作电极材料,而是以粉末状态分散在极水体系中。电极为其他一些材料(例如铁、不锈钢或惰性电极材料),电极材料本身不参加反应,氯离子在阳极上也不失掉电子生成氯气,在阴极上也不产生氢气,其电极反应为 Pb 与 PbCl 的相互转化。因为极水为循环系统,Pb-PbCl 粉末分散在极水体系中,当 Pb-PbCl₂ 粉末经过阳极室时,则由于阳极氧化反应,铅被氧化成 PbCl₂ 粉末;当它经过阴室时,则由于阴极还原反应,PbCl₂ 又被还原成铅粉末,电极反应如下:

在阳极室,其阳极液的反应为:



在阴极室,其阴极液的反应为:



这样,在极水体系中,Pb 与 PbCl₂ 相互转化,电极本身不消耗,也不产生任何气体和阴极沉淀物。这是一种理想的电极体系,目前还没有实现工业化。

五、活性阴极

如前所述,在常规电渗析装置中,电极电位在电渗析装置的总电压中所占比例是很小的,因此一般不很重视电极的电位。但是,在单阳膜或几张膜的电渗析装置中,电极的电位在装置的总电压中占很重要的比例。因此,不得不考虑电极的电位。因为在这种情况下,电极的电位增加或减小,那怕是几百个毫伏,对能量的消耗都有很大的影响。为了降低电极的电位,不仅考虑减小阳极的电位,而且也应考虑降低阴极的电位。大家知道,在单阳膜或几张膜的电渗析装置中,一般不采取调换电极极性的方式运行。阴极材料一般为铁,但相比之下,铁的释氢过电位仍比较高(例如在氯碱工业中,析氢的过电位在 0.3V 以上)。为了进一步节省能量消耗,近年来,国内外对活性阴极材料进行了大量的研制工作。所谓活性阴极,就是对于释氢的过电位比较低的阴极材料。

对于活性阴极,在机理上主要考虑两种因素:

(1) 改变释氢反应的能量因素

- 1) 选择释氢过电位低的材料,即活性高的材料;
- 2) 在已经选定的活性材料上,进行表面处理,使活性晶粒尖端向外增加活性点的电子浓度。

(2) 改变活性表面的几何因素

- 1) 增加基体或活性层的比表面;
- 2) 使被涂活性层的外层多孔,里层致密少孔,以减小吸附氢的反扩散;
- 3) 提高活性层的表面活性密度。

目前,活性阴极的种类繁多,主要有:

(1) 具有镍钨钒合金镀层的铜基或铁基阴极

该电极的制备采用电镀法,其工艺过程包括除油、酸洗、清洗及电镀等工序,其合金镀层中,镍为 80%—90%,钨为 10%—20%,钒为 0.2%—1.5%(重量百分比)。合金层的厚度为 20—30μm。这种电极具有导电性能好、释氢的过电位低(较低碳钢阴极约低 0.28V 左右)、耐腐蚀性能好等优点。

(2)具有多孔镍镀层的铁基阴极

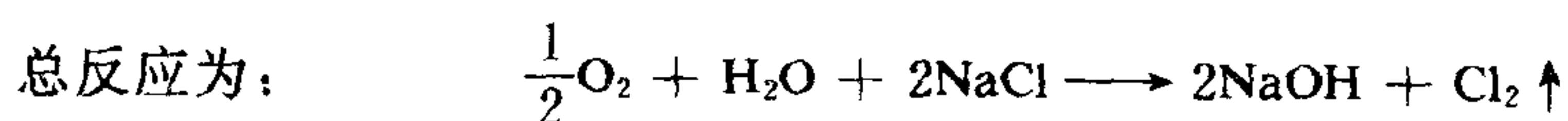
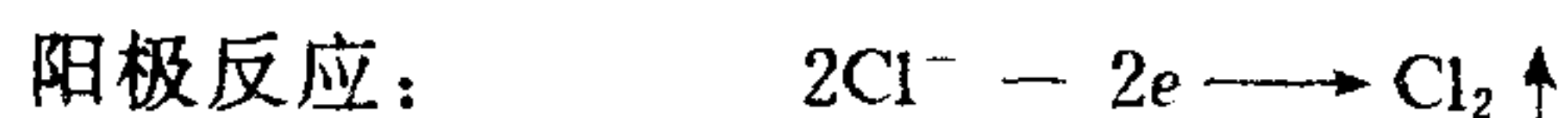
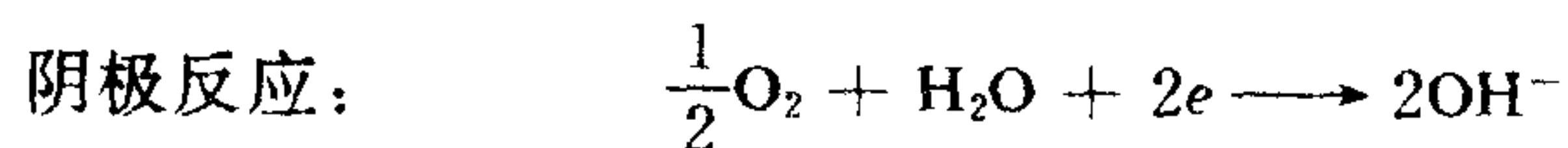
这种电极的制备采用电镀法和浸溶法,其工艺过程包括除油、酸洗、清洗、电镀以及浸溶等工序。其电镀液配方为: $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1mol/L, ZnCl_2 1mol/L, H_3BO_3 30g/L, $\text{pH}=4.0$, 40°C , 以 $0.775\text{A}/\text{cm}^2$ 的电流密度电镀 1h, 然后在 $0.5N$ 的 NaOH 溶液中浸溶, 将镍锌合金镀层中的锌溶解出, 形成多孔镍镀层, 这种镀层的厚度大于 $20\mu\text{m}$, 孔隙度大于 11%。这种电极以铁为基体, 形成多孔镍镀层兼有铜中间层。具有导电性能好, 释氢的过电位低(可低 0.30V 左右)等优点。

(3)具有多孔镍涂层的镍基或铁基阴极

这种电极是采用喷涂法及碱液浸溶法制得的, 其制造工艺过程包括除油、除锈、喷砂处理(低碳钢基体须先镀镍), 用火焰或等离子弧喷涂铝粉、热处理扩散以及碱液浸溶除铝等工序。采用此法所制得的多孔镍涂层(或镀层)的厚度大于 $75\mu\text{m}$, 孔隙度大于 11%, 这种电极同样具有导电性能好、耐腐蚀、释氢的过电位低等优点。多孔镍涂层(或镀层)的厚度增加, 其释氢的过电位越低。

以上只是活性阴极的三个典型例子, 还有许多种类, 例如在铁基体上喷铝, 等离子喷镀雷尼镍(镍粉和铝粉的混合物)以及铁经阳极氧化等制得的活性阴极等。

值得重视的是, 目前正在研究一种空气阴极。这种电极包括防水层(即只允许气体通过, 不能使溶液透过)、导电层以及活性层等。其特征是在阴极上氧起电解还原反应, 其反应如下:



其理论分解电压为 0.96V ; 与使用铁阴极反应过程(理论分解电压为 2.19V)相比, 理论分解降低了 1.23V 。由此可见, 使用空气阴极, 可以大幅度降低电耗, 是一种很有前途的电极。

还有其他一些电极材料, 例如磁性氧化铁电极、二氧化锰电极以及镍电极等, 不在此一一介绍。

第八节 根据不同水质选择电极材料

不同的电极材料各有其特性。了解每种电极的极性、可适应的水质范围等, 对于电渗析装置的设计和使用是很重要的。

如前所述, 选择电极材料, 不仅要根据它的耐腐蚀性能、机械强度以及耗电等条件, 而且还要考虑其成本。对于成本的计算, 不仅要考虑电极材料的价格, 而且还要考虑使用的寿命。

目前, 可供电渗析装置选用的电极材料不多。一般说来, 钛镀铂和二氧化钌电极可应用的水质范围比较广, 其他除石墨电极外, 适应的水质范围是很窄的。下面就不同类型的水质可优先考虑选用的电极材料简述如下:

(1)以氯化物为主要成分的天然水

可优先选用二氧化钌电极、石墨电极、钛镀铂电极等。

(2)以硫酸盐为主要成分的天然水

可优先选用铅板电极、不锈钢电极、二氧化钨电极以及钛镀铂电极等。

(3)以碳酸氢盐为主要成分的天然水

可优先选用不锈钢电极以及二氧化钨电极和钛镀铂电极等。

(4)混合离子的天然水

可优先选用二氧化钨电极、石墨电极以及钛镀铂电极等。

应该注意,在选用不锈钢或铅板作电渗析电极调换电极极性使用时,必须在事前按前面所建议的方法进行实验,证明它在该条件下能应用后,才能采用,以免造成不必要的浪费。

在回收钢铁工业的酸洗废酸、造纸黑液中的碱,以及其他一些特殊应用中,电渗析方法不同于常规。因此,对电极的要求也不同,在这些情况下使用,电极一般不调换极性,而且不仅要求阳极的过电位低,也要求阴极的过电位低;同时,还要考虑在这种条件下电极耐腐蚀等问题。对于特殊情况下使用,就要考虑特殊的电极材料。例如,废酸的电渗析回收过程中,可优先考虑使用二氧化铅作为阳极材料,因为二氧化铅在酸性溶液中耐阳极氧化。又例如造纸黑液中碱的回收过程中,可考虑使用二氧化钨电极作为阳极(其电极涂层中的配方,既不同于电渗析用的二氧化钨电极,也要与碱工业上用的二氧化钨电极不同)。其阴极可考虑使用活性阴极。

第九节 电渗析电极的结构

一、电极在设计和应用中应考虑的因素

除了电极材料以外,电极的形状以及极室的结构也直接影响电渗析的效率和运行周期。在电渗析电极的设计和运行过程中要考虑下面一些要素。

1. 电极和极室的结构应利于阴极沉淀物的冲出

电渗析装置目前多采用调换电极极性的方式运行。一般说来,调换电极极性后,阴极沉淀物会自动脱离电极进入极室中,如果极室的结构有利于沉淀物的冲出,沉淀物不会在极室积累。一般说来,丝状电极和网状电极容易使阴极沉淀物剥落。极水流程较短、极水流道畅通、没有“死角”的极室容易使沉淀物冲出。由于各种水质硬度不同,盐度也不相同,生成阴极沉淀物的数量也有很大差别。极水中硬度和盐度均不高的情况下,阴极反应所生成的沉淀物较少,一般不会产生严重后果。如果极水中硬度和盐度都比较高的情况下,会生成大量阴极沉淀物,因此要特别注意电极的结构。

2. 选择适当的极水流速

阴极沉淀物从极室中冲出,除了电极和极室结构合理外,还要考虑极水的流速。保证极水有一定大小的流速,是冲出沉淀物不可缺少的条件。极水流速的选取要根据极水的硬度、盐度、电流密度以及调换电极极性的周期等因素确定。例如对于海水淡化,极水的流速高达0.5m/s左右,而对于苦咸水和工业用水的脱盐来说,极水流速一般为0.1—0.3m/s。比较高的极水流速,还可以降低电极电位。

3. 选择合适的调换电极极性的周期

目前,国内的电渗析装置调换电极极性的周期为 2—24h 不等。水的硬度较高,盐度也较高的情况下,调换电极极性的周期应该短些,以防止膜堆极化沉淀以及极室中沉淀物的积累。相反,如果水的硬度和盐度都较低的情况下,调换电极极性的周期可以长些。

美国 Ionics 公司发展了一种频繁调换电极极性的运行方式,每 15—20min 调换电极极性一次,频繁改变电极极性,不仅可以消除沉淀物在极室积累,而且可以消除膜堆的极化沉淀,特别是可以消除用其他方法不能消除的硫酸钙沉淀物。由于频繁改变电极极性的方向,使胶体颗粒向膜面运动的方向频繁改变,从而减少了软泥(粘质物)在膜面上形成,减轻了有机物对离子交换膜的污染。

4. 保持极水良好的搅拌效果

合理的电极形状,对极水具有良好的搅拌效果,这样可以减小电极的扩散过电位,以降低电耗,提高电渗析装置的效率。一般说来,网状电极和丝状电极对于极水的搅拌效果比较好,板式电极差些。极水的流速增大,可以增加对极水的搅拌效果。在电极和极室的设计中,考虑极水的流动状态是必要的。

5. 降低电极的电流密度

降低电极的电流密度,不仅可以降低电极的过电位以减少电能消耗,而且还可以增加电极的使用寿命。增加电极的工作面积,是降低电流密度的唯一方法。例如丝状电极,可以通过增加电极丝的根数来增加电极的工作面积。又例如网式电极具有较大的工作面积。还有一些电极,尽管表观表面积不大,但其材料具有多孔性,真实表面积很大。目前使用的二氧化钌电极,涂层就具有多孔,疏松的结构,因此它可以承受较大的电流密度。还有目前一些活性阴极材料,都具有多孔结构,所以其电极电位较低。

6. 提高极水的浓度和温度

极水的浓度和温度提高,都可以降低电极的过电位以及极水中的电压降,所以电能消耗可以降低。如果专为增加溶液的温度而增设一套加温装置,其能耗不仅不会降低,反而增加。如果工厂有废热,就可以把废热利用起来。如果电渗析装置采取极水循环的方式运行,其极水浓度可以提高。在某些场合,还可以把浓水作为极水使用,以降低能耗和提高水的利用率。

7. 极室要有良好的排气措施

电极反应所产生的气体,如果不能及时排出电极室以外,会造成极水的电阻增加,降低电渗析装置的效率,有时甚至造成电流分布不均,使膜堆局部极化。因此,及时将电极反应产生的气体排出装置外,是非常重要的。排气效果的好坏,与电渗析装置的放置方式有很大关系。一般说来,立式放置的电渗析装置,其排出气体的效果较好,卧式放置的电渗析装置,其排出气体的效果较差。排气效果还与极室的结构有关。极室的极水的出口处呈喇叭状的形状较好。

8. 防止接线柱发热

电极本身是一导体,电极的通电截面积应与电极所通过的电流相适应。特别是电极的接线柱,它所通过的电流为整个电极通过的总电流。由于电极接线柱的横截面积小而出现发热的现象不少见。接线柱发热,造成接线柱处的极框漏水,甚至接线柱发生腐蚀而断掉。因此,在电极设计中,要根据电极和接线柱材料的导电率和需要通过的最大电流,计算出电极和接线柱合适的横截面积。

表 6-6 列出了几种电极接线柱金属材料的物理性质。从表中可以看出,钛的电阻率较大,为铜的二十多倍,因此,钛作为接线柱,其横截面积要大些,否则会产生发热现象。钛材接线柱用于钛涂钉电极上,一般做成条状。为了防止因钛条电阻率大而产生发热的现象,或不使钛条的横截面积过大而不利于加工,可以考虑引出两个或两个以上的接线柱(如图 6-12)。这样,还可以使电极上的电流密度分布均匀。其他电极也可以考虑引出几个接线柱的方式,以防止接线柱发热和使电极上的电流分布均匀。

表 6-6 常用导电材料的物理性质

名称	密度 (g/cm ³)	20℃时电阻率 (Ω·mm ² /m)	平均电阻温度系数 (0—100℃/℃)	熔点 (℃)
铝	2.7	0.028	0.004	657
青铜	8.8—8.9	0.055	0.004	900
黄铜	8.6	0.070	0.002	960
铜	8.99	0.017	0.004	1038
镍	8.9	0.072	0.006	1451
铅	11.3	0.222	0.0039	327
银	10.5	0.016	0.0036	960
钢	7.8	0.150	0.0063	1400
钛	4.5	0.435		

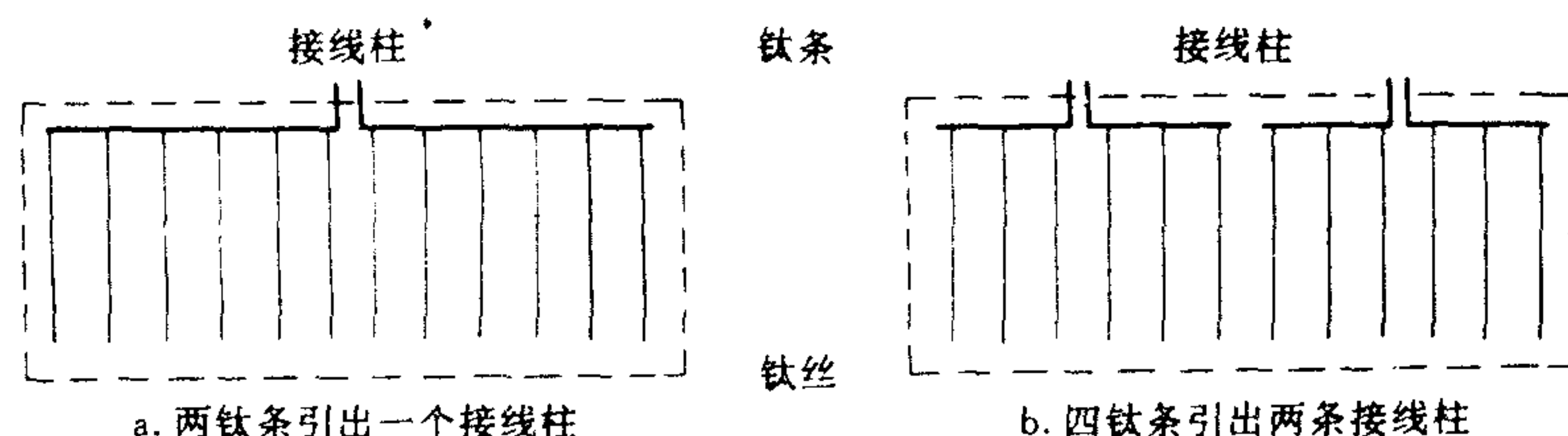


图 6-12 接线柱示意图

二、电极的主要形式

目前我国电渗析装置所使用的电极主要有板状、丝状、网状、栅状等多种形式。它们各有其特点。可以根据实际情况和要求设计不同的电极形式。

1. 板状电极

把电极材料制成板状,镶嵌在电极框中,引出接线柱,即构成电渗析装置用的板状电极。

这种电极的优点是：电极工作面积比较大，电流分布比较均匀，加工较简单，安装方便。如果电极板腐蚀了，还可以在不废弃原来电极框的情况下，方便地调换新的电极板。

板状电极也有如下的缺点：极水对板状电极的冲击力不大，极水的搅拌效果不好，因此，阴极沉淀物不容易剥落，而且，调换电极极性后剥落下来的沉淀物呈片状，颗粒比较大，不容易冲出极室外。

如果把二氧化钌电极制成板状，不仅加工比较困难，涂敷需要大尺寸的电阻炉才能进行，而且电极的成本也比较高。因此，一般不把二氧化钌电极加工成板状，而加工成丝状。

板状电极不能通过控制其工作面积来调整电极上的电流密度。不过像石墨、铅板等材料只能加工成板状电极。也有把不锈钢和二氧化钌电极加工成板状的。

2. 丝状电极

丝状电极通常是把直径为 1—3mm 的电极丝平行地焊接在金属窄条上，镶嵌在电极框中，引出接线柱构成的。它的形状像梳子一样（如图 6-12 所示）。电极丝的直径和它们之间的距离视电渗析器所需要电流强度的大小来定。一般说来，大型电渗析器，宜采用直径较大的电极丝，比较小的电渗析器，电极丝直径亦可小些。处理浓度较高的水质，电极丝间的距离应小些，或采取双排电极丝排列；处理浓度较低的水质，丝间距可以大些。二氧化钌电极和不锈钢电极多采用这种丝状形式。由于焊接上的要求，钛涂钌丝一般采用氩弧焊技术焊接在钛条上。

极水对丝状电极的冲击力较大，搅拌效果较好，阴极沉淀物容易剥落。调换电极极性后，剥落下来的沉淀物呈小颗粒状，容易冲出电极室。丝状电极还可以利用电极丝的数量和直径的大小有效地控制电极上的电流密度。丝状二氧化钌电极和板式比较，具有成本低，涂层加工方便等优点。该电极所用材料较少，比较轻便，是目前国内采用较多的电极结构形式。

丝状电极加工比较繁琐，它需要加工成丝状材料、焊接、装配等工序。电极丝腐蚀后，往往连同电极框一起报废，它不能像板状电极那样，只调换电极材料。因此，要求丝状电极材料具有优异的耐腐蚀性能，或通过改变电极的工作面积来控制电极上的电流密度，以延长电极的使用寿命。

3. 网状电极

网状电极在氯碱工业上应用的历史较久。近年来，也有人把网状电极应用于电渗析器上。

网状电极分为两种。一种是用金属丝编织而成，多为经纬编织；另一种是把薄的金属冲拉成类似鱼鳞网的形式，金属板厚一般为 0.2—1.0mm。网状电极多见于二氧化钌电极，不锈钢电极以及铁阴极等。

网状电极的工作表面比较大，与板状电极相比，既节省材料又轻便。极水对网状电极的冲击力比较大，搅拌效果较好，阴极沉淀物比较容易剥落。调换电极极性后，阴极沉淀物呈小颗粒状剥落，容易冲出电极室。

网状电极涂层加工比较麻烦。如果采用网状二氧化钌电极形式，其钛网上的二氧化钌涂层不容易涂敷均匀，尤其是边角处往往涂敷不好，明显地影响应用寿命。

三、电极框的主要结构形式

电极框的结构形式与电渗析器的隔板相似,如果按水流方向划分,可把电极框分为有回路和无回路两种。电极框的结构形式与冲出阴极沉淀物的能力及提高水的回收率等关系极大。

1. 有回路电极框

有回路电极框是指极水在电极框中改变几次流动方向,流程比较长,因此也称长流程电极框。

以 DHD-02 型海水淡化装置(340×640mm)为例,它的电极是把直径为 1—2mm 的电极丝穿在直径为 6mm 小孔的纵向塑料“筋”上组成的(图 6-13)。极水通过边槽的小挡板改变流动方向。由于极水流速较大,特别在小孔处,流速更大,加上电极反应所产生的气体,对电极表面有很大的冲击力,阴极沉淀物很容易冲刷下来。实验证明,这种结构的电极在海水淡化并且不采取调换电极极性情况下,运行 3—5 个月阴极不积累沉淀物,是一种比较好的电极结构。

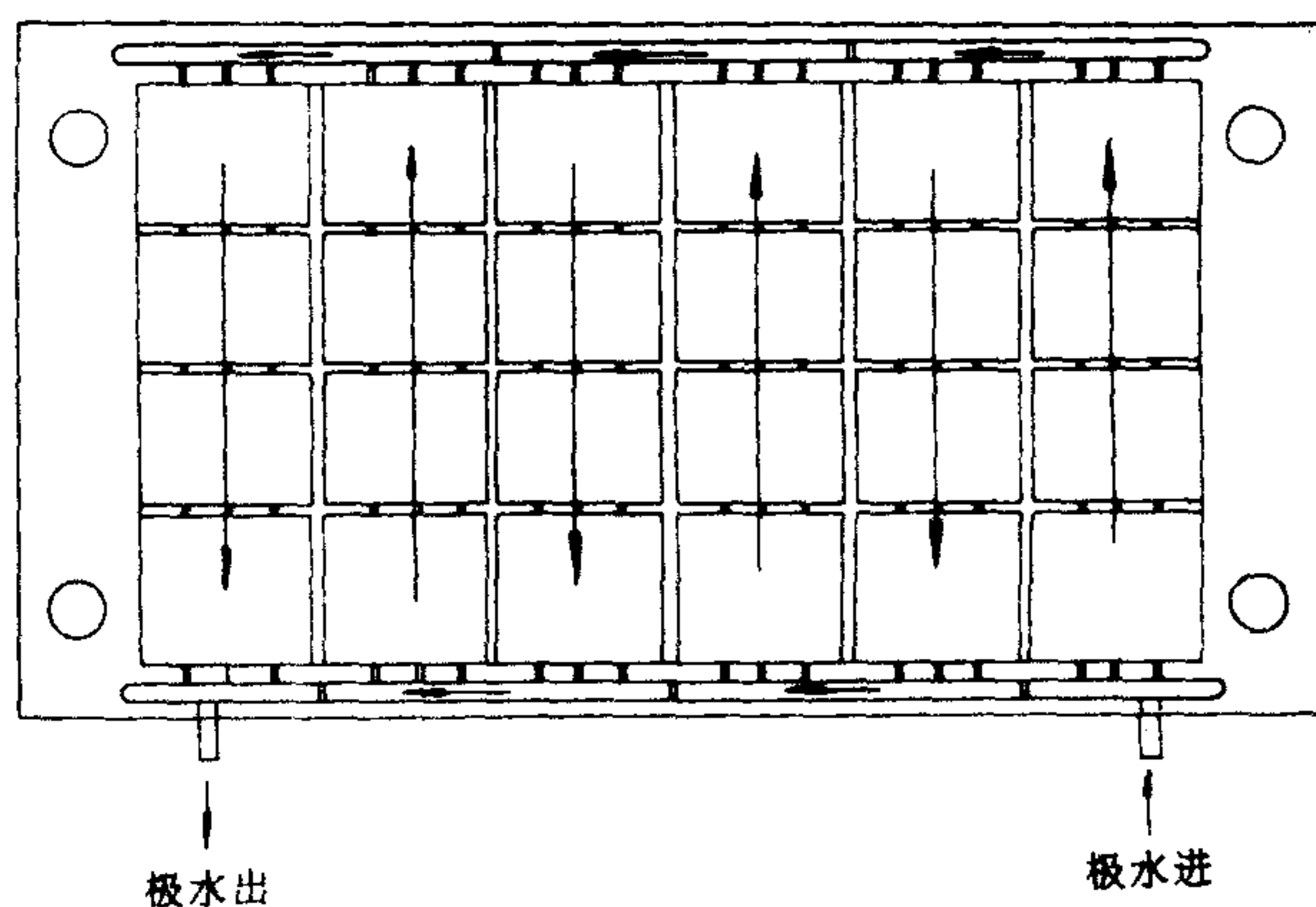


图 6-13 DHD-02 型海水淡化装置极框示意图

根据实际要求,可以设计各种各样的有回路电极框。图 6-14 是另外一种有回路——长流程电极框的形式。

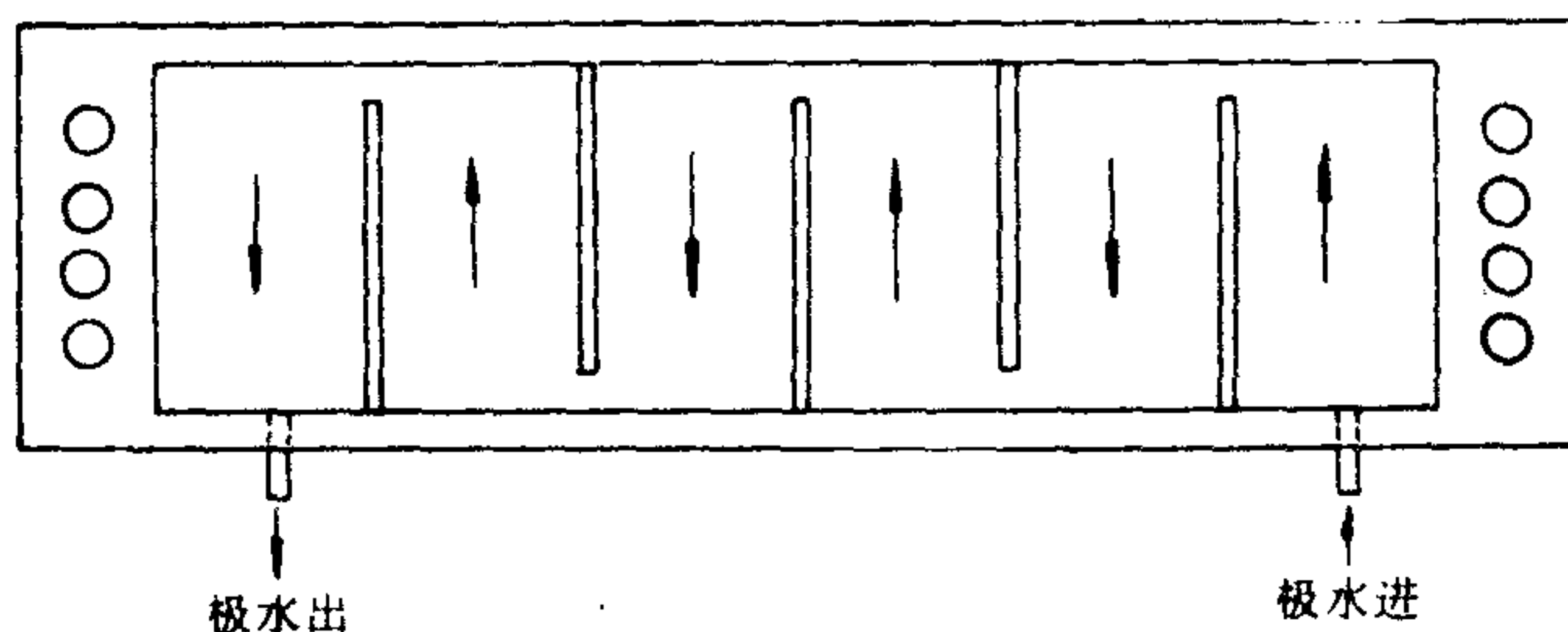


图 6-14 长流程电极框示意图

有回路电极框,在极水流量相同情况下,具有较大的流速,搅拌效果比较好,因此,在电

渗析过程中,阴极沉淀物容易冲出电极室,而且,极水用量比较少,可以提高水的回收率。在设计有回路电极框时,要尽量避免水流的“死角”,否则阴极沉淀物会在这些地方积累,有时会造成严重后果。

2. 无回路电极框

无回路电极框是指极水在电极框中不改变其流动方向,流程比较短,因此也称短流程电极框(图 6-15)。

大型电渗析器,多采用这种形式的电极框,例如 $800 \times 1600\text{mm}$, $400 \times 1600\text{mm}$ 以及 $40 \times 1200\text{mm}$ 等电渗析器。

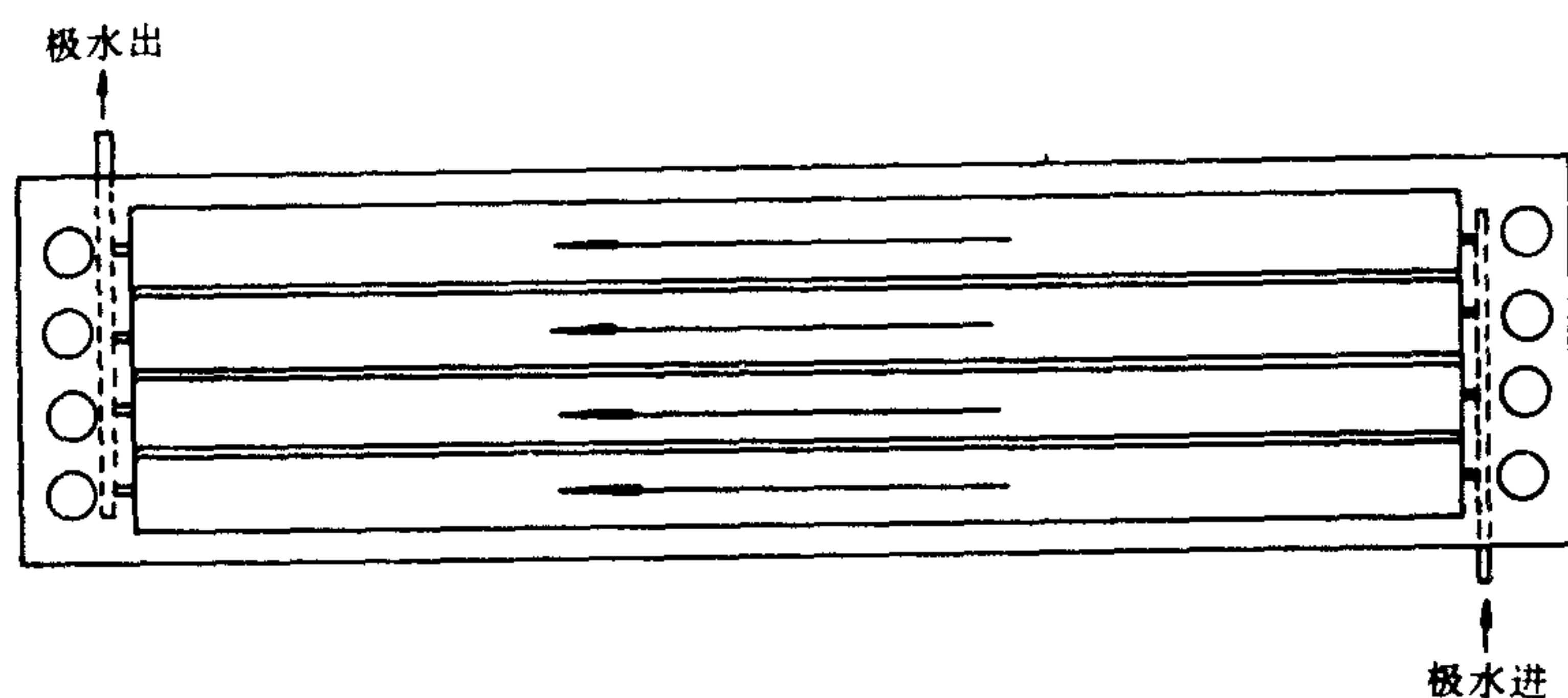


图 6-15 短流程电极框示意图

无回路电极框,构造比较简单,便于加工,极水流水道通畅,沉淀物容易冲出电极室,基本上可避免在电极室内积累,是一种比较好的结构形式。

无回路电极框的主要缺点是极水用量较大,水的回收率较低。由于极室中极水畅通,阴力小,往往造成浓、淡水和极水的压力不平衡。为了克服上述这些缺点,可考虑以下措施:(1)减小电极框的厚度。例如,把塑料板焊在电极框的下面,或者把支撑极膜的多孔板、粗塑料网镶嵌在框内。这样,不仅使极水用量减小,而且可增加极水阻力。(2)把无回路电极框改成具有较少回路的“有回路”形式。例如,使极水改变二、三次流动方向,这可以在保证极水流速的情况下节约极水用量,增加极框-极水系统的阻力。

四、复合电极

如果某种电极材料,只适合作阳极材料使用,而不能作阴极材料使用,可以考虑阳极和阴极采用不同的电极材料装配在同一极框中,构成复合电极,以适应实际使用的需要。当调换电极极性时,同时调换电极的接线,也就是说,阳极材料永远作为阳极使用,阴极材料永远作为阴极使用。例如二氧化铅电极,它不适合作为阴极材料,只适合作为阳极材料,可以把二氧化铅电极作为阳极,不锈钢作为阴极,镶嵌在同一极框中,构成复合电极。运行时,甲电极中的二氧化铅电极材料作为阳极,乙电极中的不锈钢材料作为阴极;当调换电极极性时,甲电极中的不锈钢材料作为阴极,乙电极中的二氧化铅电极材料作为阳极。

复合电极的缺点是阴极沉淀物不能由于交换电极极性而自动溶解剥落下来,只能采取酸洗的方式清洗。它只适合极水硬度和盐度都比较小的情况下,或者在化工分离中应用。

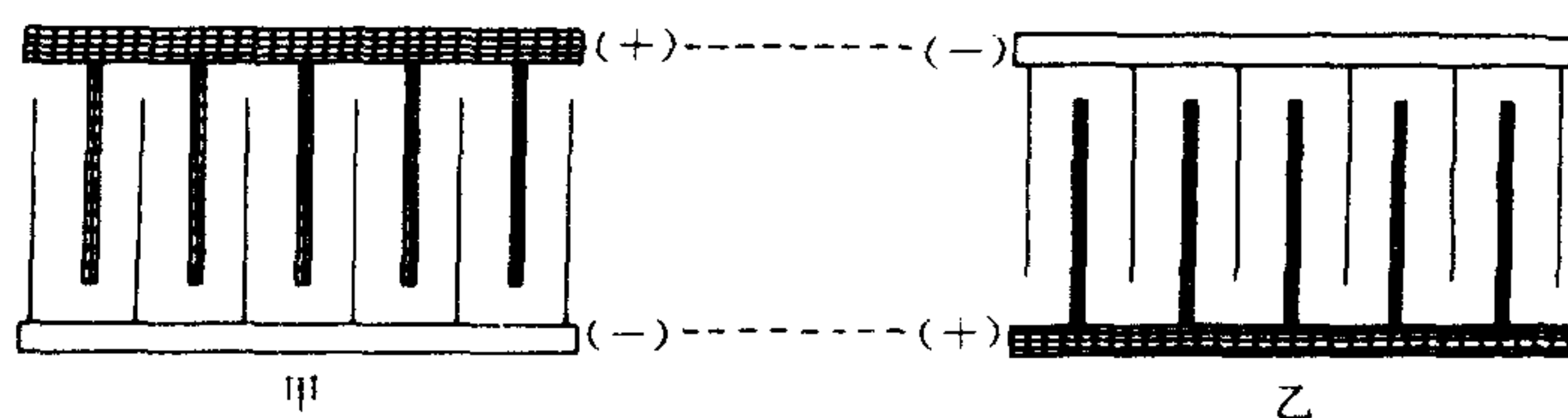


图 6-16 复合电极示意图

参 考 文 献

- [1] Kuhn, A. T. , et al. , 1972, The efficiency of chlorine evolution in dilute brines on ruthenium dioxide electrodes, *Journal of Applied Electrochemistry*, 2:283—287.
- [2] William, E. Katz, 1979, The electrodialysis reversal(EDR)process, *Desalination*, 28(1):31—40.
- [3] William, E. Katz, 1982, Desalination by ED and EDR State of art in 1981, *Desalination*, 42(2):129—132.
- [4] Pourbaix, M. , 1963, Atlas dequilibres electrochimiques a' 25°C, Ganthier—villars & c. Editeur, Pare' s.
- [5] Brit Patent 1147442
- [6] U. S. Patent 3632498
- [7] U. S. Patent 3856092
- [8] U. S. Patent 3882002
- [9] Brit. Patent 1231280
- [10] Denis N. Buckley and Laurence D. Burke, 1976, The oxygen evolution and corrosion on iridium anode, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transaction, I* "physical chemistry", 11(76):2431.
- [11] Loũcka, T. , 1977, The reason for the loss of activity of titanium anodes coated with a larger of RuO₂ and TiO₂, *Journal of Applied Electrochemistry*, 7:211—214.
- [12] Chieki Iwarkura, et al. , 1977, Onygen evolution in acidic solution on ruthenium anode, *Electrochimica Acta*, 22(4):329—334
- [13] Ashok, V. Vijh, et al. , 176, The anode dissalution rates of noble metal in relation to their solid state corrosion, *Corrosion Science*, 16:869—872.
- [14] Faita, G. and Fiori, G. , 1972, Anodic discharge of chloride ions on oxide electrodes, *Journal of Applied Electrochemistry*, 2:31—35.
- [15] ЕЛИНА, Л. М. И. Т. П. , 1975, ускоренный метод испытания стойкости окиснорутениевых Анодов для электрохимического процесса получения хлората натрия, электро химия, 11:1279—82.
- [16] ВЕСЕЛОВСКАЯ, И. Е. И. Т. П. , 1974, электрохимическое поведение окиснорутениевого анода при разлнном соотношении окислов титана и рутения, электрохимия, 10:70—73.
- [17] ЕЛЦНА, Л. М. И. Т. П. , 1974, применение окиснорутениевых анодов в хлоратном электролизе электрохимия, 10:68—70.
- [18] Horkans Jean and Shefer, M. W. , 1977, An investigation of the electrochemistry of a series of metal dioxides with rutile—type strucure; MoO₂, WO₂, ReO₂, RuO₂, OsO₂ and IrO₂, *Journal of the Electrochemical Society*, 124(8):1202—1207.
- [19] Hine, F. , et al. , 1976, An investigation on metallic anodes coated with oxides for chloro—alkalicell, *Journal of the Electrochemical Society*, 124(4):500—505.
- [20] Kolotyrkin, Ya, M. , 1979, Electrode process and the physical chemical properties of anodic materials, 电气化学および工业物理化学, 47(7).
- [21] Qu, J. X. , et al. , 1983, Electrodes for electrodialysis, *Desalination* 46:233—242.

- [22] Shi, S, et al. , 1983, Design and field trials of a 200m³/day seawater ED desalination plant. *Desalination*, 46:191.
- [23] 曲敬绪等,1981,不锈钢在一些溶液中的阳极行为,水处理技术,7(3):12--16。
- [24] Brit Patent, 974570。
- [25] Landoit, D. , 1971, Anodic chlorate formation on platized titanium, *Journal of Applied Electrochemistry*, 2:201 210。
- [26] 莫剑雄等,1982,对电渗析器用铅电极的探讨,水处理技术,8(2):19--25。

第七章 电渗析工艺设计参数的确定

第一节 概 述

正确选取工艺设计参数是电渗析系统设计的基础。商品电渗析器一般仅给出几个在特定条件下测定的数据,以表征其设备性能。这些数据多为在人工配制的 NaCl 溶液中进行极限电流实验获得的,主要有相应产水量下的极限电流、电压、脱盐率和压力降等。这些数据是选取设备的重要依据。由于应用条件的复杂,这些设备数据对于工程设计是远远不够的。在电渗析器选定以后,获取在应用场合下的可靠设计数据是首要的。

电渗析技术在我国推广应用已有 20 余年,积累了丰富的设计资料与实践经验。虽然国内外学者提出了几种设计计算式,但要形成一套通用完整的设计计算式仍有困难。目前仍主要通过两个途径来获得工艺设计参数。一是试验法,即选用适合现场应用的电渗析器,在应用现场或试验室进行各种模拟实验,测取必要的设计参数,然后进行工业化施工设计。这种方法比较麻烦,但是,只要试验方法正确,影响因素考虑全面,所得数据是可靠的。另一种方法为经验设计法,即根据设计任务书给定的设计依据,例如产水量、原水水质和成品水水质等,在国内寻找类似的电渗析脱盐装置,了解设计参数与现场运行参数,或者补做较少的试验,再加上设计人员积累的设计经验也可以进行设计。这两个方法目前国内仍在采用,但毕竟不能很好地指导各种复杂的设计任务。

本章主要讨论电渗析脱盐工艺设计参数计算式,提出了进行常规设计的方法和步骤。在诸工艺参数计算式中,列出了国内产量较大的主要电渗析器 DSA II-1 \times 1/200 型(同国家海洋局杭州水处理技术开发中心设计生产的 DKD-b1 型电渗析器)的实用计算式,所举设计计算例,也选用该型电渗析器,为以后叙述的方便,这里先简单介绍该型电渗析器的主要特性参数:

离子交换膜:上海化工厂产苯乙烯系异相阴、阳离子交换膜;

隔板形式:0.9mm 厚双层塑料编织网无回路电渗析隔板;

隔板外形(宽 \times 长):40 \times 160cm;

脱盐流道宽度:34cm;

有效通电面积:4794cm²;

电极:丝状钛涂钌电极;

组装形式:一级一段 200 对膜。

第二节 基础计算式

一、流速与流量的计算

电渗析工艺参数一般皆与一个淡水隔室的流量或淡水隔室的线流速相关联。一个淡水

隔室的流量为

$$F_d = 10^{-3} t \cdot W \cdot v \quad (7-1)$$

若一段膜堆组装 N 对膜, 则膜堆总流量为

$$Q = 3.6 N F_d \quad (7-2)$$

从已知的电渗析器的组装形式与产水量, 可以用下式分段计算淡水隔室的水流速度:

$$v = \frac{10^6 Q}{3600 N t W} = \frac{278 Q}{N t W} \quad (7-3)$$

在上述(7-1)至(7-3)式中:

t ——淡水隔板厚度(cm);

W ——淡水隔板宽度(cm);

v ——淡水流速(cm/s);

F_d ——一个淡水隔室的流量(L/s);

Q ——一段膜堆的流量(m³/h);

N ——一段膜堆的组装膜对数。

二、脱 盐 率

脱盐率是电渗析器的重要性能指标, 系统脱盐率要以单台或单级的脱盐率为基础进行计算。定义:

$$\varepsilon = \frac{C_{di} - C_{do}}{C_{di}} \times 100\% \quad (7-4)$$

式中, ε 为脱盐率; C_{di} , C_{do} 分别为电渗析器进口、出口浓度, 取相同浓度单位。

三、脱 盐 能 耗

电渗析系统设计的焦点是单位产水量的能耗和单位时间单位膜面积的产水量两个主要工艺参数的最佳化。根据法拉第定律, 电渗析过程中电解质的迁移量与直流电流强度(或电流密度)关系为:

$$Q C_{di} \varepsilon = 3.6 I N \eta / F \quad (7-5)$$

式中: η ——电流效率;

I ——电流强度(A);

C_{di} ——电渗析进口浓度(N);

F ——法拉第常数。

或写为^[1]

$$F_d N C_{di} \varepsilon = \frac{i A_p N \eta}{1000 F} = \frac{I N \eta}{F} \quad (7-6)$$

式中, i 为平均电流密度(mA/cm²); A_p 为膜有效通电面积(cm²/对膜)。

因此, 对给定膜面积的装置而言, 脱盐量正比于电流密度或总电流, 同时正比例于装置参数 A_p , N 和电流效率 η 。反之, 脱盐量一定时, 如果采用较大的膜面积, 可选用较低的运行电流。

根据欧姆定律, 电渗析直流耗电量为:

$$\left. \begin{aligned} E_1 &= 2.78 \times 10^{-4} I^2 R_s / F_d N \\ \text{或} \\ E_1 &= 2.78 \times 10^{-4} i^2 A_p^2 R_s / 10^6 F_d N \end{aligned} \right\} \quad (7-7)$$

式中, E_1 为成品水直流电耗电量($\text{kW} \cdot \text{h}/\text{m}^3$); R_s 为 N 对膜的总电阻(Ω)。

联列(7-6)和(7-7)式得:

$$E_1 = \frac{2.78 \times 10^{-7} i A_p R_s C_{di} \varepsilon F}{\eta N} \quad (7-8)$$

若按迁移每克当量电解质所需千瓦小时电量计,则

$$E_2 = 2.78 \times 10^{-7} I^2 R_s / F_d N C_{di} \varepsilon \quad (7-9)$$

或

$$E_2 = 2.78 \times 10^{-10} i A_p R_s F / \eta N \quad (7-10)$$

方程式(7-8)和(7-9)表明分离单位克当量电解质或单位产水量所需要的能耗随电流强度或电流密度的增加而增加。

综合以上各式可见,对膜面积已定的装置而言,增加运行电流密度将增加脱盐量,但单位产水量所需能耗也增加。换言之,在电渗析系统工程设计中,如果采用较高的运行电流密度,则所需膜面积减小,投资费降低,单位产水量能耗上升,产水成本增加。

为合理地评价上述参数,推荐采用功率指数,其定义为:

$$\text{功率指数} = \frac{\text{单位产水量的直流耗电量}}{\text{单位膜面积的产水量}}$$

四、电 流 效 率

电流效率是评价电渗析器性能的重要参数,本章列出的许多公式都与它有关。在系统参数设计与应用中它都为重要的考虑因素。

影响电流效率的因素很多,包括离子交换膜的性能、电渗析器的设计水平与应用条件等方面。现简单叙述如下:

(1) 电渗析器本体设计不合理,造成漏液、浓淡水互漏和漏电。

从结构上讲,主要由布水槽区引起。其影响程度取决于漏液的数量级和浓度,或者说浓、淡水浓度比。对于一般低含盐量的苦咸水脱盐系统,由于浓、淡水浓度比较小,并且采用一次连续式脱盐流程,对电流效率的影响不大,往往被人们所忽视。但对循环式脱盐流程,以及浓、淡水浓度较大的脱盐系统,浓、淡水水流反复通过布水槽区,其对电流效率的影响是明显的。从式(7-5)不难看出,当淡水漏入浓水时, Q 值减小,反之浓水漏入淡水时,脱盐量下降,这都将导致电流效率下降。

(2) 系统设计不佳,操作工艺参数不合理

预处理设施不完善,造成膜污染或中毒,导致膜的物理化学性能下降,膜电阻增加,选择透过性和脱盐率下降,电流效率下降。另外,操作电流过高,超过极限电流,不仅造成水解离增加额外能耗,而且解离后的 OH^- 离子迁移至浓水室,在膜内和膜面上形成极化结垢,再次造成电流效率下降。

(3) 电渗水迁移的影响

众所周知,电解质溶液中带电荷离子和偶极水分子相互吸引形成水合离子。在电渗析过

程中,水分子随水合离子一起进入浓水室,引起大家所熟悉的“电渗析逃水”。其数量随膜的类型、离子组分和电解质溶液的浓度而异,含盐量较低的苦咸水一般可忽略不计,然而对高含盐量水脱盐时,特别是海水脱盐,其值将高达 15%—20%,不应忽略。

(4) 与膜和操作条件有关的因素

如浓差扩散、压渗、离子交换膜中同名离子迁移等对电流效率均有不同程度的影响。这取决于离子交换膜的性能。特别是高含盐量水脱盐时,例如海水脱盐系统中,后面级(段)的电流效率较低。虽然它是多种因素的综合反映,但主要是上述诸因素的影响。一般商品膜的选择透过性在浓度低于 40 000mg/L 时为 90%以上,但随着浓度的增加将迅速下降。这就意味着有相当数量的同名离子透过离子交换膜,它虽也传递了电流,但对盐的分离没有作出任何贡献,显然浪费了能量。再例如苦咸水脱盐系统中往往压渗影响被忽视了,在海水脱盐中却对电流效率的影响较大,特别在最后级(段)中,只要浓、淡水稍有正压差(浓水压力高于淡水压力),电流效率可以降低到令人难以置信的程度。

(5) 浓、淡水浓度比

浓、淡水浓度比对电流效率有明显的影响。弄清这两者的关系,不仅为实际设计中选取电流效率提供依据,而且对总体脱盐,流程的选择和布局具有指导意义。例如美国高温电渗析海水淡化装置试验指出^[2],浓、淡水浓度比大于 20 后,电流效率会明显下降,从而指导脱盐流程的选定,采用二浓度级部分循环连续式脱盐流程,使比值始终低于 20。我们对循环式海水脱盐系统测定的浓度比与电流效率关系,得出类似结论。如图 7-1 所示,当比值低于 15 时,电流效率基本恒定不变,当比值大于 25 后,电流效率明显下降,而 15—25 为过渡区。

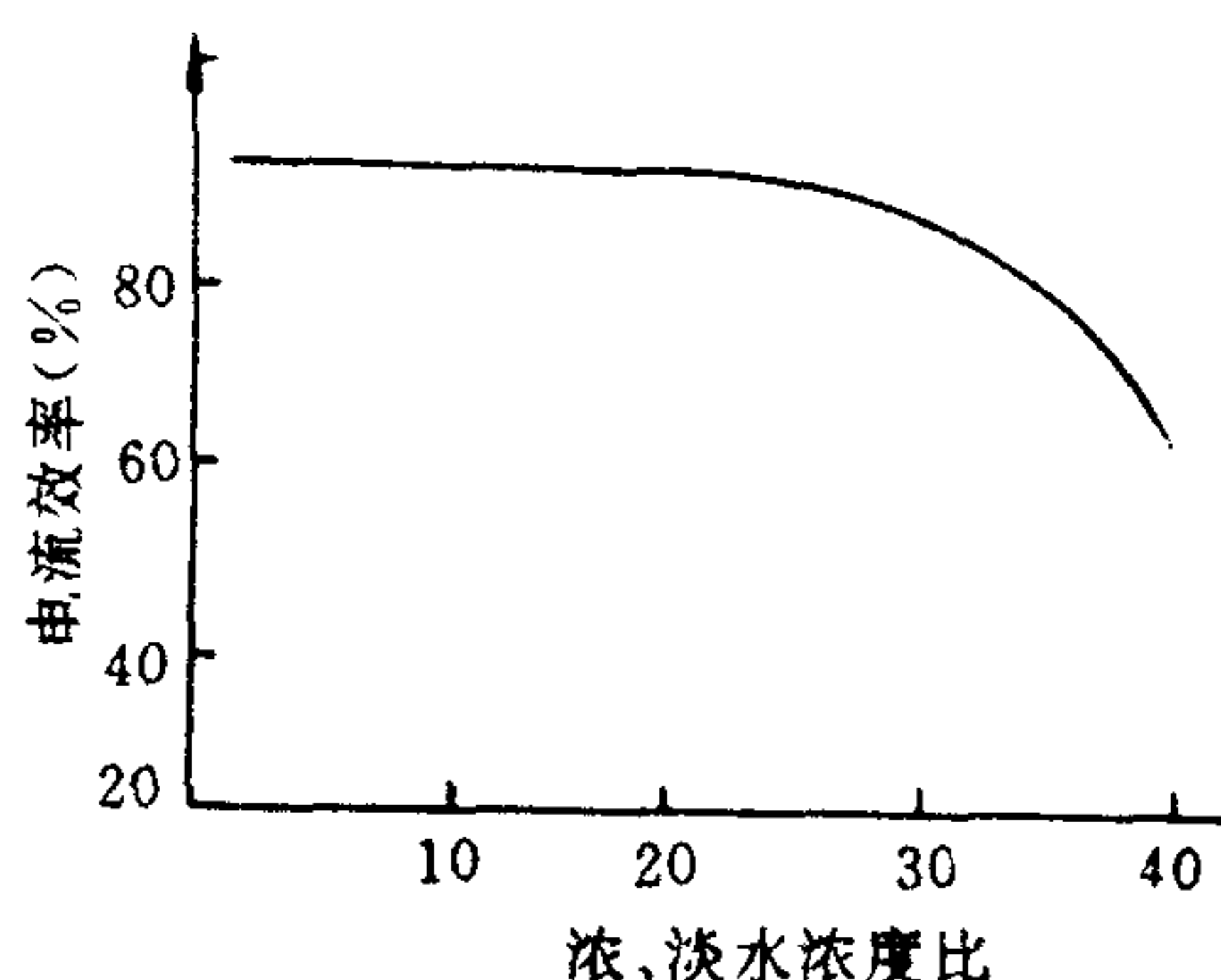


图 7-1 电流效率与浓、淡水浓度比的关系

苦咸水脱盐系统中,浓、淡水浓度比较小,电流效率可认为是常数。

综上所述,影响电流效率的因素很多,实际运行中,上述诸因素同时起作用,想要逐项精确地计算将是既复杂又困难的事,目前仍采用试验实测,统计而得。苦咸水脱盐时,电流效率一般为 90%—95%,海水脱盐时一般为 70%—85%,电流效率的一般表达式为

$$\eta = \frac{Q(C_{di} - C_{do})F}{I \cdot N} \quad (7-11)$$

式中, Q ——淡水流量(L/s);

C_{di}, C_{do} ——淡水系统进、出电渗析器的浓度(N);

I ——电流强度(A);

N ——组装膜对数;

F ——法拉第常数。

我国在工程应用中,习用如下计算式:

$$\eta = \frac{26.8Q(C_{di} - C_{do})}{NI} \quad (7-12)$$

式中, Q 的单位为 m^3/h ; C_{di}, C_{do} 的单位为 meq/L 。

五、电渗析器脱盐系统水流压力降计算式

电渗析器脱盐系统的水流压降不仅与动力耗电直接有关,而且直接影响电渗析脱盐系统的总体流程布局,就多级多段组装的电渗析装置来说,如果单级流体压降过大,将造成脱盐系统进水压力过大,除了容易造成设备的漏水和变形外,甚至被迫采用中间加压泵等辅助设备,不仅增加投资,而且使运行管理更加困难。如果采用过低的流速,则对传质不利,又易造成配水不均、产生极化结垢等故障。因此,电渗析隔室中水流速度一般控制在 $5\text{--}15\text{cm/s}$ 范围内。

单台电渗析器的水流阻力损失,由脱盐流道压降、内配水管和外配水管的压力损失及各部位局部阻力损失所组成。其一般表达式为:

$$\Delta P = \left[\lambda \left(\frac{1}{d} \right) + \zeta_1 + \zeta_2 + \cdots + \zeta_n \right] \frac{v^2}{2g} \quad (7-13)$$

上式中, λ 为摩擦系数, ζ 为阻力系数。由于电渗析器的拆装技术和电渗析部件的加工质量等因素,摩擦系数等水力学特性参数变化范围较大,内配水管道尤甚。因此逐项逐段计算水流压降,不仅费时而且误差较大,经分析上式可知,流体压降仅是流速的函数,为了简化工程计算,可用如下表达式:

$$\Delta P = Bv^{n'} \quad (7-14)$$

B, n' 为常数,其值与隔板构型、布水槽型式和设计参数、隔板网形状、隔网和隔板框的匹配比、内配水管和外配水管之截面比及部件加工质量等因素有关,可通过整机组装调试求得。例如某高温电渗析单台压降^[2]整理成如下形式:

$$\Delta P = 1370v \exp\left(\frac{517}{T - 148}\right) + 2.09 \times 10^5 v^2 \quad (7-15)$$

对于 DSA I-1 \times 1/200 电渗析器,采用环形配水组装时,单台压降与水流速度之关系式为:

$$P = 0.0106v^{0.854} \quad (7-16)$$

式中, P 为单台水流压降(MPa); v 为淡水流速(cm/s)

第三节 极限状态下诸参数的确定

浓差极化是电渗析过程中的一个极为重要的概念。电渗析工艺参数的确定皆以极限电流密度的推算为前提,相应再导出极限状态下的其他计算式。若不顾及极化条件,仅从法拉第定律出发,为达到所期望的脱盐目的而计算出的操作电流、脱盐率等参数超过极限电流值,则这些计算值是毫无意义的,如用于工程设计,则会导致工程应用失败。推算极限参数主要有 Wilson 与 Mason-Kirkham^[1] 两种重要方法,这两种方法提出的计算式都以试验数据为基础进行整理。Mason-Kirkham 法我国应用较少,不作介绍, Wilson 法为我国所习用,并被进一步发展。

一、极限电流密度经验式

1960年 Wilson^[3] 根据在一定的流速和浓度范围内,且温度变化不大的情况下的实验数据,提出了如下的经验式:

$$i_{\text{lim}} = kvC_m$$

式中, i_{lim} ——极限电流密度(mA/cm^2);

v ——淡水流速(cm/s);

C_m ——淡水进出口平均对数浓度(meq/L);

$$C_m = \frac{C_{\text{di}} - C_{\text{do}}}{\ln \frac{C_{\text{di}}}{C_{\text{do}}}}$$

k ——水力学常数;

m ——脚标,对数平均。

由于推导过程中作了很多假设,实践中发现有很大的偏差。在我国的早期研究工作中,同样发现极限电流密度与流速和浓度的关系并非一次函数关系^[4]。1963年, Wilson 又提出了修正式:

$$i_{\text{lim}} = kv^{0.5}C_m$$

接着国内外学者提出了各种不同指数的修正经验式,但均有各自的适用范围。Wilson 的修正式可表示成如下形式:

$$i_{\text{lim}} = kC_m^m v^n \quad (7-17)$$

式中, m 为顶标,浓度指数(一般为 0.95—1.00); n 为流速指数(一般为 0.5—0.8)。

对于定型电渗析器设计及选定离子交换膜后,上式中各常数值主要随原水离子组分和温度的不同而异。原水水型、水温确定后,在一定原水浓度和流速范围内, k, m, n 为定值。

我们在极限电流的推算中,习惯用电渗析的进水浓度、淡水水流速度直接与极限电流强度相关联。这样从已知的进水浓度与所要求的产水量便可以直接算出极限电流强度,经验式写成:

$$I_{\text{lim}} = kC_{\text{di}}^m v^n \quad (7-18)$$

电渗析进水离子组分不同,对极限电流有很大的影响。在文献[5]中,将我国天然水划分为四种水型:

I - I 价水型。一价 Na^+, K^+ 阳离子和一价 Cl^- 阴离子分别占天然水中阳、阴离子总当量浓度的 50% 以上。

II - II 价水型。二价 $\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$ 阳离子和二价 SO_4^{2-} 阴离子分别占天然水中阳、阴离子总当量浓度的 50% 以上。

碳酸氢盐型。 HCO_3^- 占天然水中阴离子的总当量浓度的 50% 以上。

不整齐价型。不同于上述三种水型的混合离子天然水。

另外,为了获得基准数据,采用人工配制的 NaCl 型水质进行电渗析极限电流测试试验, NaCl 水型为在纯水中加入 NaCl 制成。

这样,不同的水型可以采用不同的极限电流表达式。

例如, DSA I - 1×1/200 型电渗析器,在 25℃ 下,极限电流的表达式为:

NaCl 水型,式(7-17)的具体形式:

$$I_{\text{lim}}^{\text{NaCl}} = 0.5446C_m v^{0.66} \quad (7-19)$$

碳酸氢盐水型,式(7-17)的具体形式:

$$I_{\text{lim}}^{\text{HCO}_3^-} = 0.2893C_m^{0.958} v^{0.658} \quad (7-20)$$

式(7-19)和(7-20)中, I 为电流强度(A); C_m 为淡水进出口平均对数浓度(meq/L); v 为淡水流速(cm/s)。

NaCl 水型,式(7-18)的具体形式:

$$I_{\text{lim}}^{\text{NaCl}} = 0.00593C_{\text{di}} v^{0.66} \quad (7-21)$$

碳酸氢盐水型,式(7-18)的具体形式:

$$I_{\text{lim}}^{\text{HCO}_3^-} = 0.0047C_{\text{di}}^{0.958} v^{0.658} \quad (7-22)$$

式(7-21),(7-22)中, C_{di} 为淡水进水浓度(mg/L)。

水温对极限电流也有明显的影响。在我国水处理用电渗析器采用异相膜的情况下,电渗析极限电流温度校正经验式为:

$$f = 0.987^{T_0 - T} \quad (7-23)$$

式中, f ——极限电流温度校正系数;

T_0 ——测定极限电流时的水温(°C),采用本章的经验式或数据时取 25°C;

T ——设计运行的水温(°C)。

根据用 NaCl 水型作出的极限电流表达式,再用极限电流水型系数进行校正,可以得出用于各种水型的极限电流计算式,这也是目前国内经常采用的推算极限电流的方法之一。

在条件相同的情况下,天然水型的极限电流与 NaCl 水型的极限电流的比值称为水型系数。定义水型系数:

$$\Phi_{\text{AB}} = \left(\frac{I}{C}\right)_{\text{lim}}^{\text{AB}} / \left(\frac{I}{C}\right)_{\text{lim}}^{\text{NaCl}} \quad (7-24)$$

用上述四种天然水型与人工配制的 NaCl 水型的溶液进行大量的极限电流试验,然后把数据校正到相同的温度,就可以按式(7-24)统计计算出不同天然水的水型系数。文献[6]报道了国内在这方面所进行的系统性的工作,并给出了在°C时的极限电流水型系数值。将我们从 1975 年以后所进行的不同电解质极化行为研究的若干数据^[7]与结合工程设计的需要所开展的稀释海水型、 HCO_3^- 水型、 SO_4^{2-} 水型和高硬度水型的极限电流研究的若干数据进行综合整理,得出了在常温下的极限电流水型系数数据,列在表 7-1 中,这些数据已经过了近二十年来现场应用的检验,可以满足工程设计的要求。

表 7-1 常温下的极限电流水型系数

水型	NaCl	I - I 价型	II - II 价型	不均齐价型	碳酸氢盐型
水型系数 Φ	1.00	0.95	0.66	0.70	0.59

这样将式(7-19)或式(7-21),(7-23)与水型系数一起考虑,可以写出如下推算极限电流的经验式:

$$I_{\text{lim}} = kC_m^m v^n f \Phi \quad (7-25)$$

使用上式,可以把任何一种电渗析器用 NaCl 水型所做的极限电流经验式,推广到该电渗析器用于各种水型和所允许的使用水温下进行极限电流的计算,其误差一般在±5%以内。

二、极限电流时膜对电压计算式

单位膜对电压 U_p 同样是重要的工艺参数之一,它不仅直接与电渗析直流能耗有关,而且是整流器设计或选型的主要依据。单位膜对由一张阳膜、一张阴膜和浓、淡水隔板组成。单位膜对电压由下式表达:

$$U_p = U_d + U_c + U_{AM} + U_{CM} = (R_d + R_c + R_{AM} + R_{CM})I_{lim}$$

式中脚标 d, c, AM 和 CM 分别表示淡水室、浓水室、阴膜和阳膜。上式各项的数值与膜的种类、膜两侧电解质浓度和离子组分、水温、隔室中流速、隔板厚度、隔板网型等因素有关。当电渗析器组装固定以后,膜和隔板对 U_p 的影响也已确定,这样就可以仿照极限电流经验式的形式来整理 U_p 。我们知道极限电流是流速和浓度指数的函数,而单位膜对电阻主要是对数平均浓度的函数。因此,单位膜对电压同样应是流速和浓度的函数,其表达式为:

$$U_p = k' C_m^a v^b \quad (7-26)$$

例如 DSA II-1×1/200 型电渗析器处理碳酸氢盐水型时,整理得单位膜对电压计算式为

$$U_p = 0.065 C_m^{0.1589} v^{0.67} \quad (7-27)$$

式中, U_p ——单位膜对电压降(V);

C_m ——对数平均浓度(mg/L);

v ——淡水水流速度(cm/s)。

三、极限电流及操作电流下脱盐率计算式

1. 极限电流时脱盐率计算式

脱盐率是电渗析设计中又一重要参数,根据法拉第定律,电渗析装置的电流效率计算式也可以写成

$$\eta = \frac{(C_{di} - C_{do})vtF}{i_{lim} \cdot L} \quad (7-28)$$

式中, t 为脱盐隔室厚度(cm); L 为脱盐隔室长度(cm)。其他符号定义同前。

定义极限电流时的脱盐率 ε_{lim} 为:

$$\varepsilon_{lim} = \frac{C_{di} - C_{do}}{C_{di}}$$

又因 $i_{lim} = k C_m v^a$, 式(7-28)代入后得

$$\eta = \frac{(C_{di} - C_{do})vtF}{k C_m v^a L}$$

其中

$$C_m = \frac{C_{di} - C_{do}}{\ln(C_{di}/C_{do})}$$

整理上式后得:

$$C_{do} = C_{di} \exp\left[-\frac{k\eta L}{Ftv^{(1-a)}}\right] \quad (7-29)$$

$$\varepsilon_{\lim} = 1 - \exp\left[-\frac{k\eta L}{Ftv^{(1-m)}}\right] \quad (7-30)$$

由(7-30)式可知,当电渗析器确定后, t, L 为常数,处理水型确定后, k, n 和 η 也是定值(建立极限电流密度公式时已确定),所以脱盐率仅是流速的函数,而与淡水的进口浓度无关。这样就可以用一种简单经验式表达:

$$\varepsilon = Ae^{-\gamma v}$$

对于固定组装的电渗析器来说, A 和 γ 是常数,可由试验得出。例如,DSA I-1×1/200型电流析器处理氯化钠水型和碳酸氢盐水型时,极限电流下的脱盐率计算式为:

$$\text{处理氯化钠水型} \quad \varepsilon_{\lim} = 0.88e^{-0.06298v} \quad (7-31)$$

$$\text{处理碳酸氢盐水型} \quad \varepsilon_{\lim} = 0.73e^{-0.0653v} \quad (7-32)$$

2. 操作电流下脱盐率计算式

式(7-31)和(7-32)仅表示在极限电流下的脱盐率。电渗析装置一般不允许在极限电流下运行,通常选用低于此值的经济电流运行,此条件下的脱盐率才是设计中有价值的参数。前已说明,影响电流效率的因素很多,但实践证明,对某一固定装置而言,在低于极限电流运行时,电流效率变化很小。从图7-2标绘的电流密度与脱盐量关系曲线不难看出,在极限电流密度以下运行时,脱盐量与电流密度为直线关系,电流效率可视为常数。

根据法拉第定律,则操作电流下之脱盐率不难推导而得。

$$\frac{(C_{di} - C_{do})_{op} v t F}{i_{op} L} = \frac{(C_{di} - C_{do})_{\lim} v t F}{i_{\lim} L}$$

整理后得

$$\varepsilon_{op} = \varepsilon_{\lim} \frac{i_{op}}{i_{\lim}} \quad \text{或} \quad \varepsilon_{op} = \varepsilon_{\lim} \frac{I_{op}}{I_{\lim}} \quad (7-33)$$

式中, ε_{op} 为操作电流下的脱盐率; i_{op} 或 I_{op} 为操作电流密度(mA/cm^2)或操作电流强度(A)。

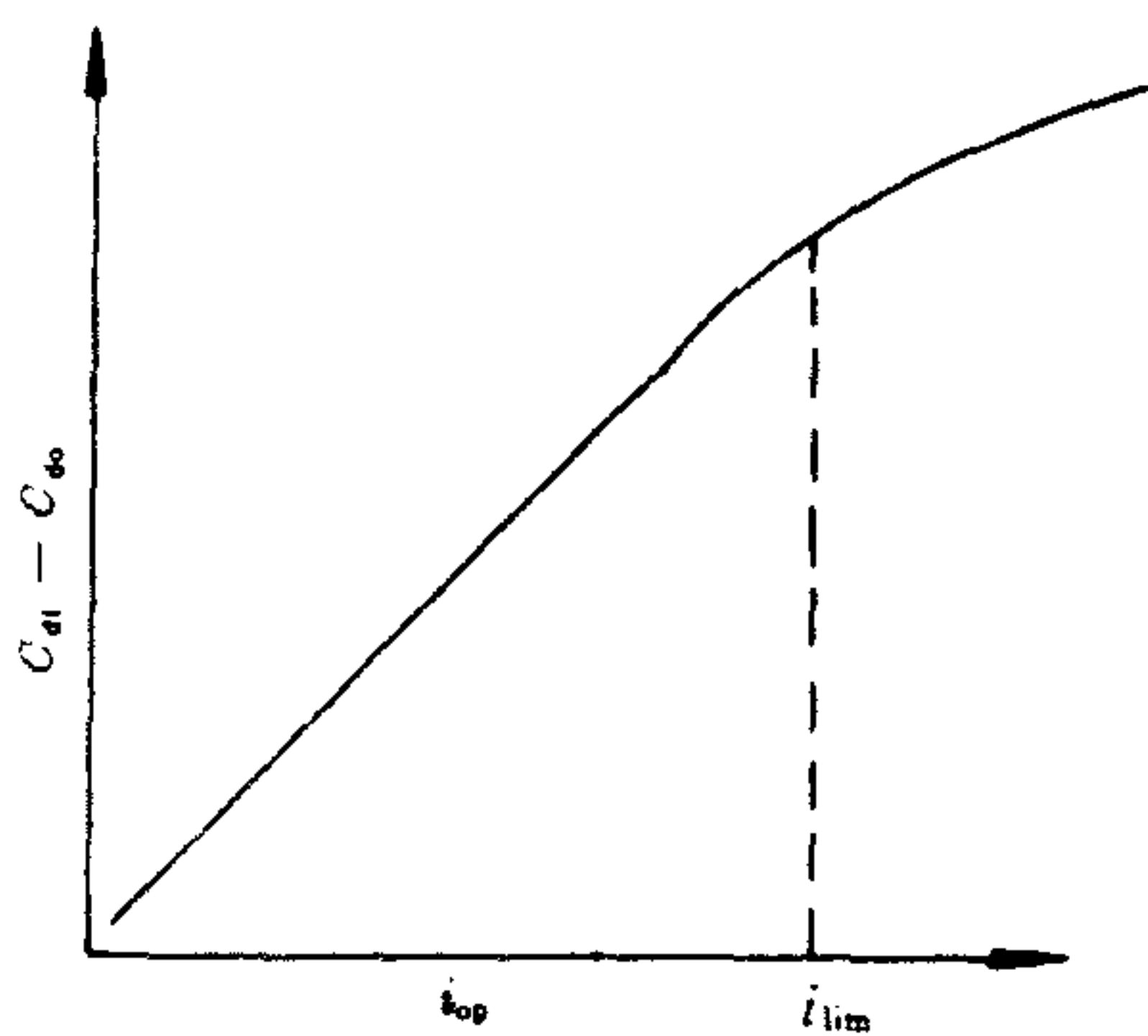


图 7-2 电流密度与脱盐量关系

因此,上述极限电流密度推导式和经验计算式,经乘上操作电流与极限电流之比值,即操作安全系数,就可用于实际运行电流下的脱盐率和出口浓度的计算。

$$C_{do} = C_{di} \exp\left[-\frac{k\eta L}{Ftv^{(1-m)}}\right] \cdot \frac{I_{op}}{I_{\lim}} \quad (7-34)$$

$$\varepsilon_{op} = \left\{ 1 - \exp\left[-\frac{k\eta I}{Ftn^{(1-m)}}\right] \right\} \cdot \frac{I_{op}}{I_{lim}} \quad (7-35)$$

DSA II-1×1/200 电渗析器在操作电流下的脱盐率,即可写成:

氯化钠水型

$$\varepsilon_{op} = 0.88e^{-0.06298r} \frac{I_{op}}{I_{lim}} \quad (7-36)$$

碳酸氢盐水型

$$\varepsilon_{op} = 0.73e^{-0.0653r} \frac{I_{op}}{I_{lim}} \quad (7-37)$$

应该指出,上述各式中的常数项随处理水的离子组分、电渗析装置特性和膜类型的不同而改变,设计者应注意各公式的适用范围。其次,推导中没有考虑温度对脱盐率的影响,式(7-34)~(7-37)意味着 I_{op} 与 I_{lim} 取相同的温度,这是可以利用式(7-23)来进行温度校正的。

四、极限电流时单位膜对电阻计算式

电渗析器在实际运行过程中的主要能耗是克服膜堆电阻。电流通过串联的膜和各溶液隔室时,膜堆电阻可视为数量众多的膜和隔室电阻串联的等效电阻。因膜堆的基本单元是膜对,所以膜堆电阻可由单位膜对电阻乘上组装之膜对数而求得。而单位膜对电阻 R_p 为

$$R_p = R_d + R_c + R_{AM} + R_{CM}$$

式中 R_d, R_c 和 R_{AM}, R_{CM} 分别表示淡水室、浓水室溶液电阻和阴膜、阳膜电阻。膜电阻可以下式求得

$$R_{CM} = P_{CM}t_{CM} \quad \text{和} \quad R_{AM} = P_{AM}t_{AM} \quad (7-38)$$

式中, P 为电阻率($\Omega \cdot \text{cm}$); t 为膜厚度(cm)。

溶液电阻可由下式求得:

$$R_c = \frac{1000t_c}{\Lambda_c C_c} = P_c t_c \quad \text{和} \quad R_d = \frac{1000t_d}{\Lambda_d C_d} = P_d t_d \quad (7-39)$$

式中, Λ 为当量电导($\text{S} \cdot \text{cm}^2/\text{eq}$); t 为隔室厚度(cm)。

式(7-38)~(7-39)的可靠性取决于各式中测得值的准确程度。在实际电渗析脱盐过程中,电解质从淡水室迁移到浓水室中,因此浓、淡水室中沿水流方向上的电阻率都在不断变化。浓水的电阻率逐渐减小,而淡水的电阻率逐渐增加。膜所接触浓度变化同样影响到膜电阻值。总之,影响电阻的因素较多,计算必然是复杂的。

为了简化设计计算,推荐采用等效电阻概念。即将单位膜对电阻看作是无数个溶液电阻和膜电阻串、并联后的总电阻。

沿流道长度 L 上各点的电阻分布如图 7-3 所示,则

流程长度 0 进口处电阻为: $(R_{AM})_0 + (R_d)_0 + (R_{CM})_0 + (R_c)_0$

流程长度 L 处电阻为: $(R_{AM})_L + (R_d)_L + (R_{CM})_L + (R_c)_L$

流程长度 LO 处电阻为: $(R_{AM})_{LO} + (R_d)_{LO} + (R_{CM})_{LO} + (R_c)_{LO}$

单位膜对总电阻为:

$$\frac{1}{R} = \sum_{L=0}^{L=LO} \frac{1}{(R_{AM})_L + (R_d)_L + (R_c)_L + (R_{CM})_L}$$

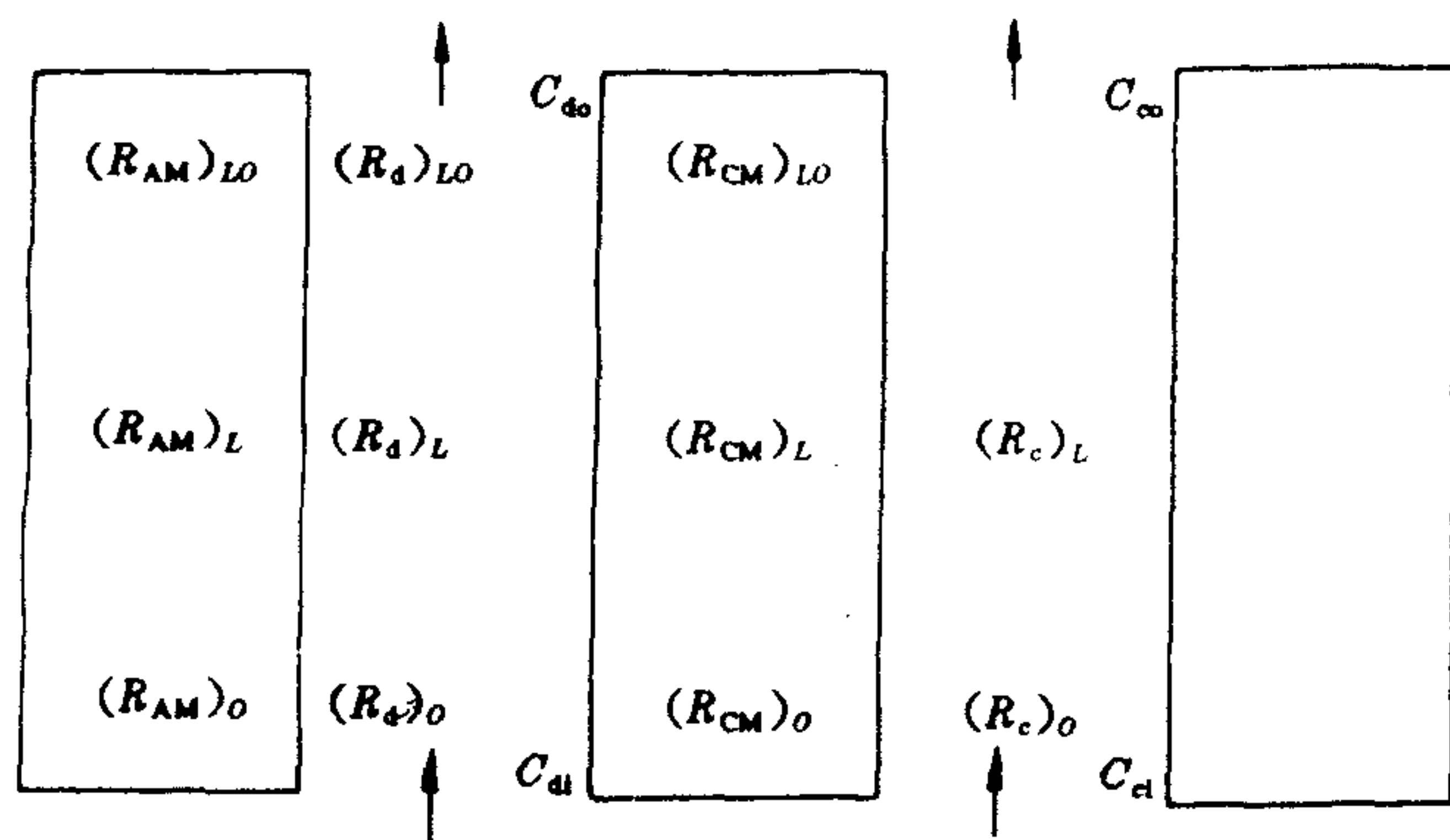


图 7-3 沿流道长度 L 上各点电阻分布图

应当指出,上述讨论中忽略了膜界面层电阻,其值随流速的增加而减小。试验证明,在一定的流速和操作电流范围内,其变化值是不大的。这种忽略在工程设计计算中是允许的。从以上各式不难看出,单位膜对电阻主要由膜电阻和溶液电阻组成。

定义浓、淡水隔室的当量平均浓度 C_a 为

$$\frac{1}{C_a} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{C_d} + \frac{1}{C_c} \right) \quad (7-40)$$

则单位膜对电阻的一般表达式为

$$R_p = \frac{k_1}{C_a} + k_2 - k_3 C_a \quad (7-41)$$

在一定温度下,对于定型的隔板、膜和溶液体系, k_1, k_2 和 k_3 均为常数。式中 k_1/C_a 项为溶液电阻; k_2 为膜电阻项; $k_3 C_a$ 为校正项,校正浓度和电导的非线性关系,及随溶液浓度增加膜电阻减小等因素。处理低含盐量水时 k_3 项可忽略不计。

如果温度变化较大时,需作温度校正。例如高温电渗析过程,单位膜对电阻整理成如下形式:

$$R_p = \left[\left(\frac{0.0258}{C_a} \right) + 0.349 - 0.309 C_a \right] \cdot \exp(-0.017T) \quad (7-42)$$

32℃下, DSA I -1×1/200 型电渗析器处理碳酸氢盐水型时,得出单位膜对电阻计算式为

$$R_p = \frac{1.21}{C_a} + 32.9 - 40.3 C_a \quad (7-43)$$

式中, R_p 为每对膜的电阻(Ω); C_a 为浓、淡水当量平均浓度(N)。

五、极限电流的测定及常用计算式整理

以上提出的常用计算式似乎要进行大量的试验后才能整理而得,其实不然,只要对单台电渗析器进行较系统的试验,即可同时整理出上述各节的计算式。

1. 试验方案

从上述各计算式不难看出,所要计算的工艺参数均是隔室中线速度和溶液浓度的函数。我们可以制订这样的试验方案,在恒定溶液浓度和恒温的条件下,进行各种流速的试验,并

测取所需数据,然后改变溶液浓度,进行上述同样流速的试验,即可测得较系统的相关数据。具体方案如下:

(1)被试验溶液浓度

5—10 个不同浓度;

(2)同一浓度下不同流速

5—10 个,即 25—100 次试验;

(3)测试项目

淡水进水和出水浓度、浓水进水和出水浓度、淡水进口压力和浓水进口压力、浓水和淡水流量(考虑到电渗析逃水时,应测出口流量)、组装膜对数、极限电流密度、极限电流时膜对电压、膜堆直流电阻及交流电阻,并计算出脱盐率、电流效率等项参数。

(4)电渗析器和水型

电渗析器:实际应用的电渗析器。

水型:氯化钠水型,其他水型可加以校正系数,或采用实际处理的水质。

2. 极限电流的测定及 V-A 曲线的作法

在工程应用上,国内推荐用 V-A 曲线法测定极限电流。为了排除膜堆因配水不均产生局部极化,一般建议将电渗析器组装成一级一段膜堆,含 100 对膜。采用实际应用的一级一段膜堆进行测试也是可行的,但多级多段组装的电渗析器,用整台测试是难以获得准确数据的,必须分级进行试验。为排除电极电压波动的影响,试验前要在膜堆与电极之间插入厚度为 0.2mm 的铜片,使铜片与离子交换膜接触的有效通电面积不少于 0.5cm^2 ,以利于导电。这样所测取的电压为膜堆中所有膜对的总电压降。若是使用新的离子交换膜,注意充分转型是很重要的。经过浸泡的离子交换膜,还需在试验水质下通水、通电 2—4h,每对膜施加电压在 0.5V 以下,并每小时倒换电极极性一次。测试时,还需重新配制所要求的原水。

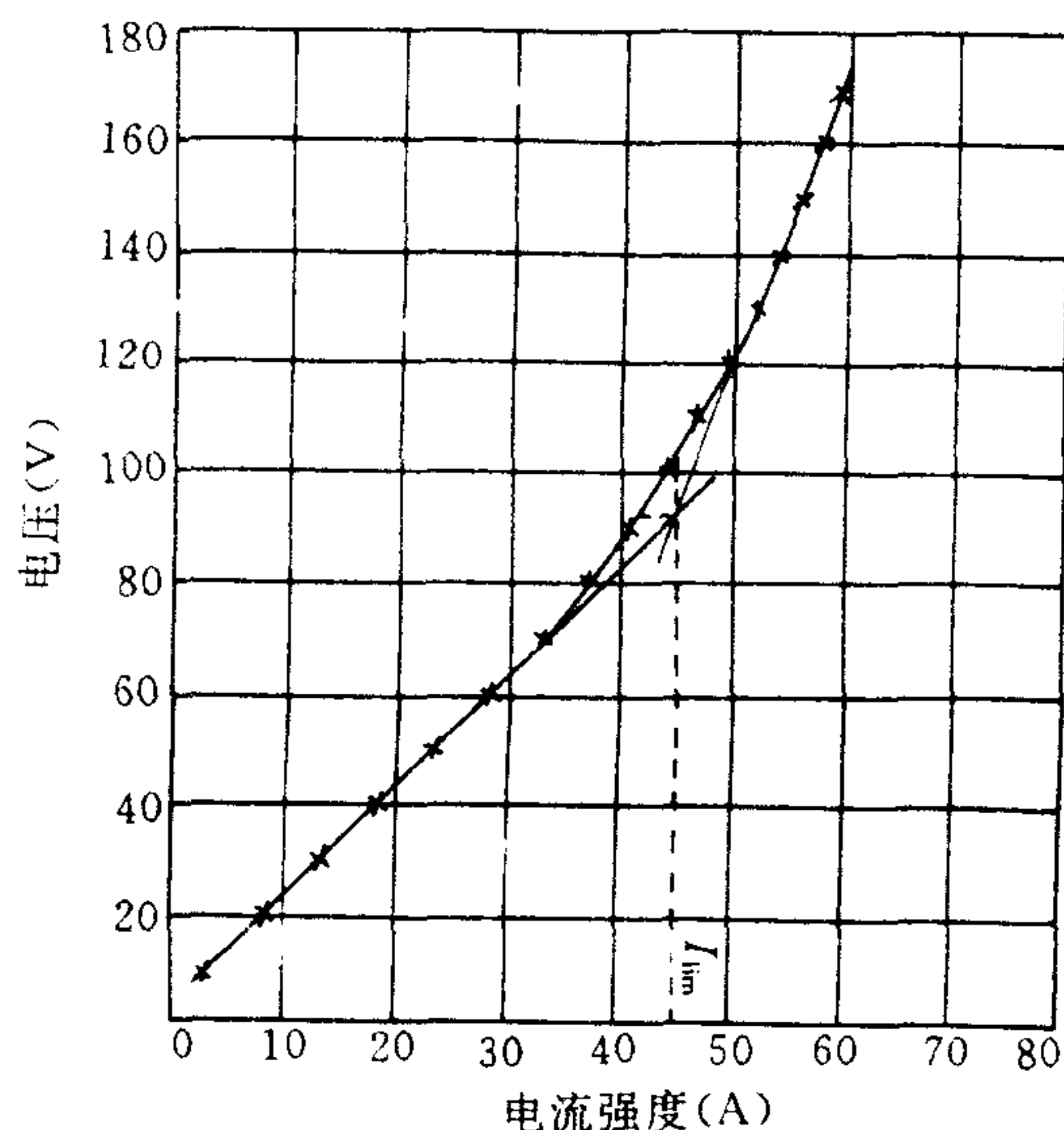


图 7-4 电压-电流曲线图

将被测溶液泵入电渗析器。待溶液浓度和温度恒定,流量稳定,且淡水、浓水和极水进口

压力平衡的情况下,可通电并记录数据。使用无级可调整流器。初始电压选在每对膜 0.1—0.2V,以后每次升高电压的量控制在 0.1V 左右。两次调压的时间间隔应为淡水在隔室停留时间的 3 倍。在其间准确、快速地记录施加电压、相应的电流强度和流量、压力等数据。在适当的电压区间,采取水样进行分析。至每对膜电压降在 2V 左右时,即停止试验。

利用所记录的电压、电流数据,在算术坐标上作 V-A 曲线,如图 7-4 所示。将图中各点连接成直线 AP 和直线 DP,过直线 AP 与 BP 的交点 P 作与 y 轴的平行线交 V-A 曲线于 C, C 即为标准极化点,与 C 对应的电流强度即为极限电流。

图 7-4 中,曲线 AD 段,为极化过渡区。在 A 点已开始极化,所以在海水淡化或高硬水脱盐范围中,也有的把 B 点或 A 点选作极化点。图中 BP 平行于 x 轴。有时做出的 V-A 曲线没有明显的 AD 段极化过渡区,这时可直接取两直线的交点为极化点。

3. 常用计算式的整理

得出在不同条件下的极限电流密度(或极限电流强度)后,便可进行常用计算式整理。

数据处理方法较多,可采用解方程法、最小二乘法、回归法及图解法等。现以图解法整理极限电流密度计算式为例叙述如下。

已知极限电流密度的函数为:

$$i_{lim} = kC^m v^n$$

令 $k' = kC^m$ (即某一恒定浓度),则

$$i_{lim} = k' v^n$$

用双对数坐标纸标绘 $i_{lim}-v$ (流速)关系图(参见图 7-5),即可得某一溶液浓度下的直线关系图。同理可作得其余浓度的直线, m 个试验溶液浓度可得 m 条直线,直线的平均斜率即为流速指数 n 值。

另外,可读得 m 个截距 k'_1, k'_2, \dots, k'_m ,再用双对数坐标作 $k'-C$ 关系图,如图 7-6 所示,该直线斜率即为浓度指数 m ,截距为 k 。

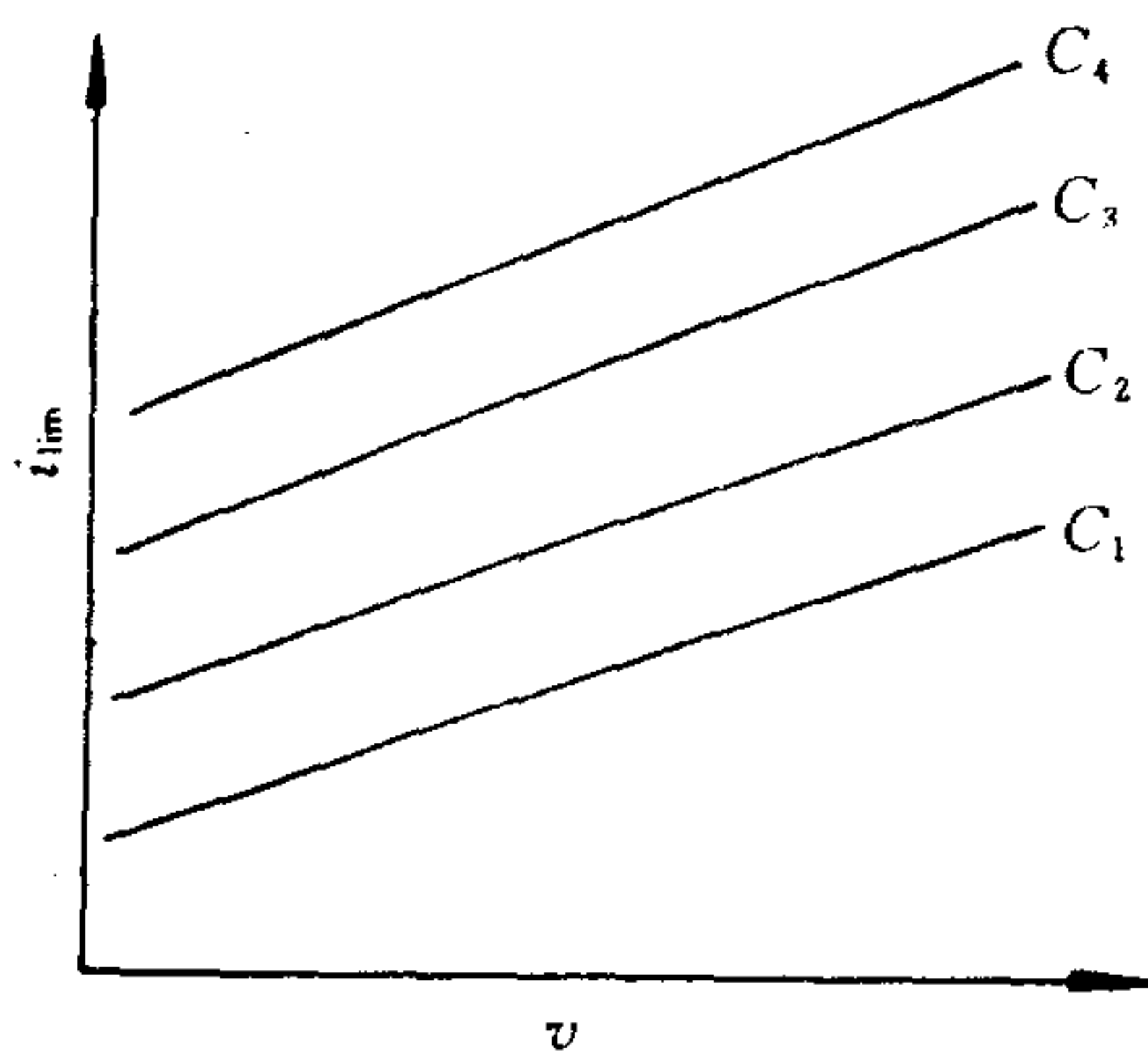


图 7-5 极限电流密度与流速关系

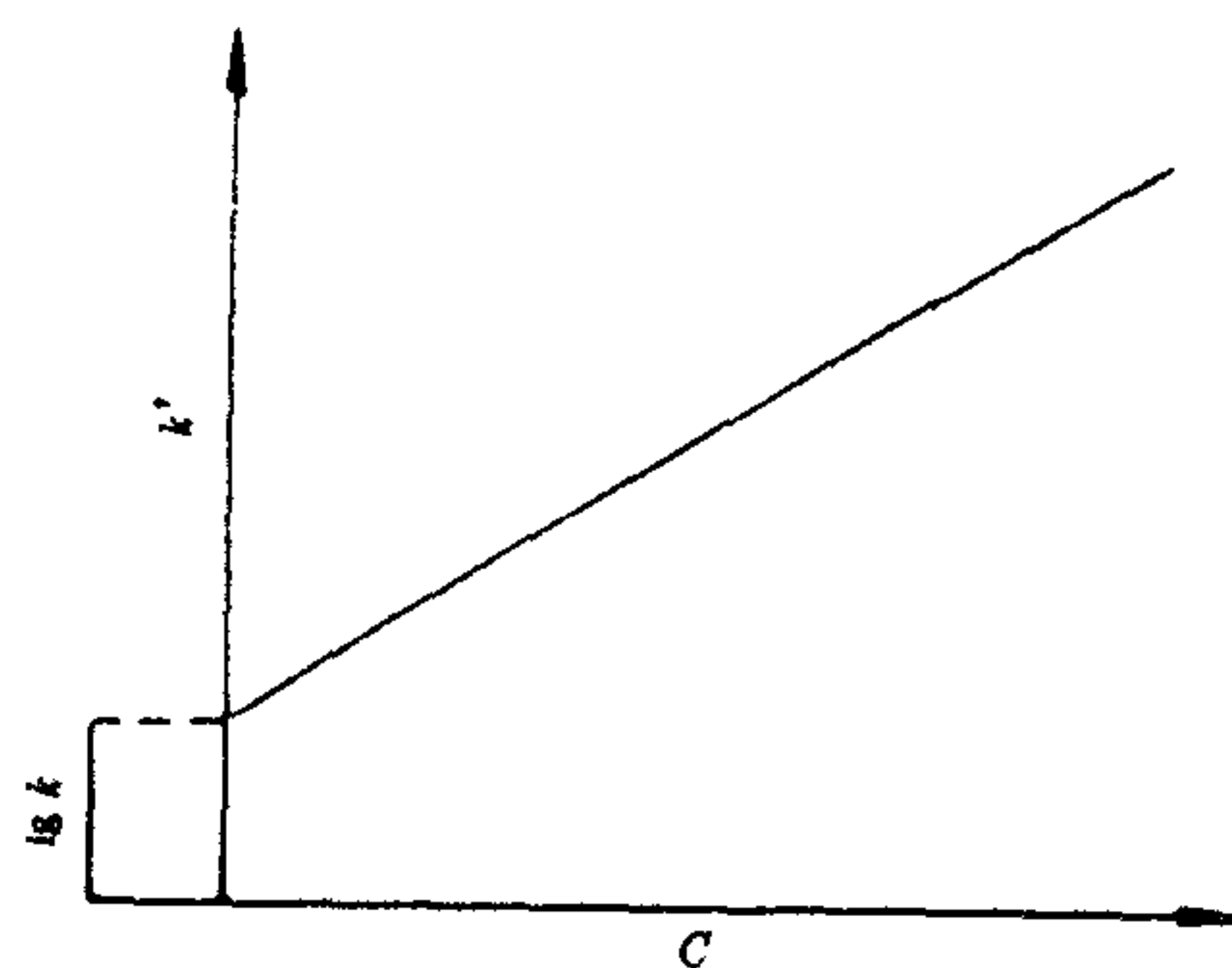


图 7-6 k' 与浓度 C 的关系

同理,可整理得其他常用计算式。膜对电阻、流体压降和脱盐率等计算式仅包含一个自变量,采用任一方法均可方便地求得所需要的式子。试验得出商品电渗析器应用参数计算式,对于工程设计是十分方便的。

美国 Ionics 公司采用表 7-2 的表头形式可供制订方案参考。据报道,该公司可根据用户

的要求,用电子计算机快速提供最佳方案。

表 7-2 设计概算方案

溶液浓度	C_1			C_2			C_3		
级(段)数	n_1	n_2	n_3	n_1	n_2	n_3	n_1	n_2	n_3
产水量									
成品水质									
脱盐率									
水利用率									
能耗									

第四节 系统经济设计

一、最佳操作电流密度方程式的推导^[8]

上节讨论了在极限电流条件下,各工艺参数计算式。显然,工业化脱盐系统不可能在极限条件下运行。如前所述,各工艺参数间互相制约,互相矛盾,因此工艺操作参数的最佳化就显得十分重要。任何一个工业性脱盐系统,我们总希望达到设备投资费和日常维修费便宜、造水成本低廉、设备能长期稳定运行、拆装容易等。要达到此目的,必须弄清各工艺参数间的内在联系。为便于讨论,我们重写(7-6),(7-8)式

$$QC_{di}\varepsilon = F_d NC_{di}\varepsilon = \frac{iA_p \eta N}{1\ 000F} \quad (7-6)$$

$$E_1 = 2.78 \times 10^{-7} i A_p R_s C_{di} \varepsilon F / (\eta N) \quad (7-8)$$

就具体工程而言,产水量 Q 、给水进口浓度 C_{di} 、希望达到的脱盐率 ε 、成品水水质要求、单位膜对的有效面积 A_p 等均属已知值。这样一来,式(7-5)左边各项为常数,而右边各项中可供设计者选择的变量为操作电流密度和组装膜对数。若组装膜对数增加,可以在较低的操作电流下运行。从式(7-8)可知,在产水量和脱盐率已知时,能耗与操作电流密度成正比,同组装膜对数成反比,这样虽投资费增加而单位产水量的能耗却降低了。反之,投资减小能耗上升。换言之,投资费与操作电流密度成反比,与组装膜对数成正比;而能耗与操作电流密度成正比,与组装膜对数成反比。所以最佳操作电流密度的推导,实质上是设备投资费和电渗析运行费两者之间的最佳化。

1. 影响设备费诸因素

电渗析脱盐系统的设备费 I_e 是下列各项的函数,可表达如下:

$$I_e = f_1(A) + f_2(E) + f_3(Q)$$

式中, $f_1(A)$ ——与膜面积成函数关系的设备费;

$f_2(E)$ ——与电渗析能耗成函数关系的设备费;

$f_3(Q)$ ——与产水量成比例的设备费。

其中, $f_1(A)$ 包括与膜面积成比例的其他设备费,包括:

- ①组成电渗析器的离子交换膜、隔板、电极和夹紧装置等;
- ②向电渗析器输送脱盐水、浓缩水、极水和保护框水(用于海水脱盐)的水泵、流量计及

管路系统；

③电器设备中有关的泵动力设备。

给定脱盐范围和产水量时,脱盐系统总脱盐量 S 由下式求得:

$$S = (C_{di} - C_{do})Q$$

根据法拉第定律,单位膜面积脱盐量(S_p)可用下式求得:

$$S_p = \frac{Q(C_{di} - C_{do})}{A_p N} = \frac{\eta i}{1000F}$$

则脱盐系统所需总面积(A)为:

$$A = \frac{S}{S_p} = \frac{1000(C_{di} - C_{do})QF}{\eta i} \quad (7-44)$$

所需膜对数 N 为:

$$N = \frac{1000(C_{di} - C_{do})QF}{\eta i A_p} \quad (7-45)$$

上式同样说明增加操作电流密度可以减小所需膜对数, $f_1(A)$ 项减小。但操作电流受浓差极化限制,不能过高,否则因极化将造成膜的物理化学性能下降,膜电阻增加,电渗析电流效率下降,违背电流效率基本恒定不变的讨论前提。

$f_2(E)$ 项表示与电渗析脱盐能耗有关的设备费,包括交流供电系统的设备,而脱盐系统所需总能耗 E 应是产水量 Q 与单位产水量能耗 E_1 的乘积,即

$$E = QE_1 = 2.78 \times 10^{-7} i A_p R_s (C_{di} - C_{do}) Q F / \eta N$$

定义 $R' = \frac{A_p R_s}{N}$, 则

$$E = 2.78 \times 10^{-7} (C_{di} - C_{do}) i Q R' F / \eta \quad (7-46)$$

从上式不难看出,对于定型电渗析器和给定脱盐范围时, $(C_{di} - C_{do})Q$ 项和 η 已定,则电渗析能耗与操作电流密度及电阻成正比。要想降低 $f_2(E)$ 项,必须在较低的电流密度运行。

最后, $f_3(Q)$ 与操作电流无关,可视为常数。

综上所述,影响设备费的诸因素中, $f_1(A)$ 项希望有较高的操作电流密度,而 $f_2(E)$ 项希望有较低的操作电流密度,其中必然有最佳值。若分别计算并标绘出 $f_1(A)-i$, $f_2(E)-i$ 和 $f_3(Q)-i$ 函数关系曲线(参见图 7-7),即可求得最佳操作电流密度。

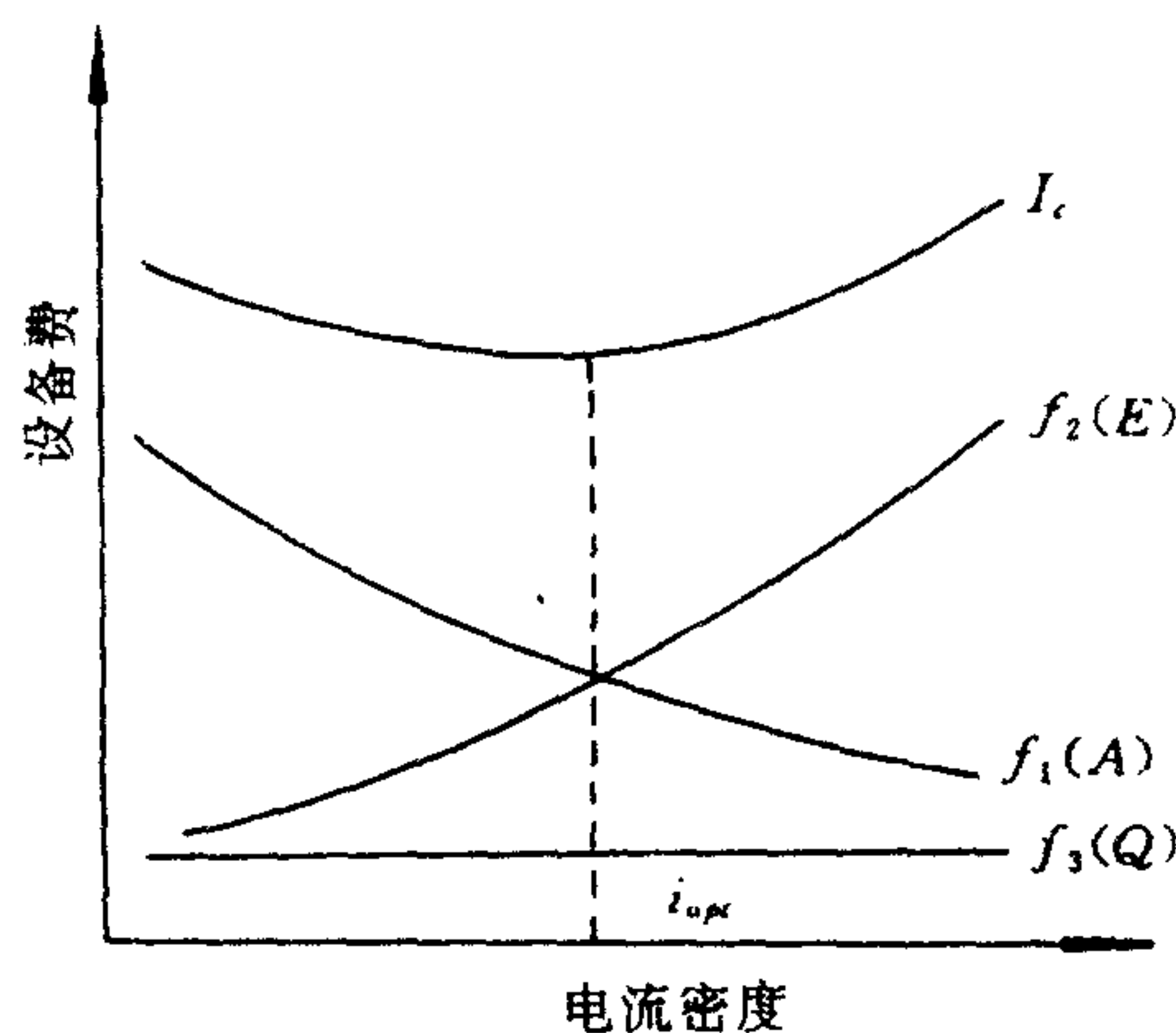


图 7-7 电流密度与设备费

在上述讨论的基础上,可将设备费 I_c 函数式改写为:

$$I_c = f_1\left(\frac{1}{i}\right) + f_2(i) + f_3$$

设备费 I_c 对操作电流密度 i 求导,即

$$\frac{dI_c}{di} = -\frac{f_1}{i^2} + f_2 = 0$$

所以最佳操作电流密度 i_{opt} 为

$$i_{opt} = \left(\frac{f_1}{f_2}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (7-47)$$

2. 影响电渗析运行费用的诸因素

从设备费影响因素推导出的式(7-47),表示设备费最低时的最佳经济操作电流密度。另外,电渗析的产水成本同样是系统设计中的重要指标之一,以此角度分析也可以推导出最佳经济操作电流。电渗析脱盐系统运行费(Q_c)是下列各项的函数,可表达为:

$$Q_c = \varphi_1\left(\frac{1}{i}\right) + \varphi_2(i) + \varphi_3$$

式中, $\varphi_1\left(\frac{1}{i}\right)$ 项表示与电流密度成反比的运行费用,如电渗析器、水泵和动力设备等的折旧费、维修费。

$\varphi_2(i)$ 项表示与电流密度成正比的运行费用,如电耗、酸及其他化学药品单耗,以及与电流成正比的设备折旧费。

φ_3 项包括人工费、其他与电流无关的设备折旧费。

同理,可求得最佳经济操作电流为:

$$\begin{aligned} \frac{dQ_c}{di} &= -\frac{\varphi_1}{i^2} + \varphi_2 = 0 \\ i_{opt} &= \left(\frac{\varphi_1}{\varphi_2}\right)^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (7-48)$$

从两个出发点推导得两个最佳经济操作电流密度计算式,实际应用中有有一个公式占主导地位。例如,在含盐量不太高的苦咸水脱盐中,(7-47)式为主要计算式;反之,高含盐量水脱盐时,特别是海水淡化中,(7-48)式起主导作用。

二、脱盐流程形式的选择

电渗析脱盐流程主要有以下四种形式。这四种流程形式国内都有应用。

1. 一次式脱盐流程

一次式是指使用单台电渗析器就能达到制水产量与质量要求的一种简单流程形式。这种系统的优点是可以连续供水,辅助设备少,动力消耗少。膜堆多采用一级多段或多级多段组装,隔板也常采用有回路形式。这种流程形式对产水量和脱盐率的调节能力很小,所以多在产水量小而脱盐率要求较高的情况下采用,如一次式小型海水淡化装置以及制备纯水或高纯水时,用电渗析预脱盐就采用这种流程。

2. 多级连续式脱盐流程

多级连续式脱盐流程,如图 7-8 所示。淡水给水经多台单级或多台多级多段串联的电渗析器后,一次脱盐达到给定的脱盐要求,直接排出成品水。该法具有连续出水。管道简单,没有浓淡水循环水泵及其他辅助设备等优点。动力耗电在总电耗中占比例也较小。缺点是操作弹性小,在给水含盐量变化时适应性差。该流程是目前最常用形式之一。根据产水量、原水及产品水水质等要求,可采用单系列多台串联或多系列并联的流程。

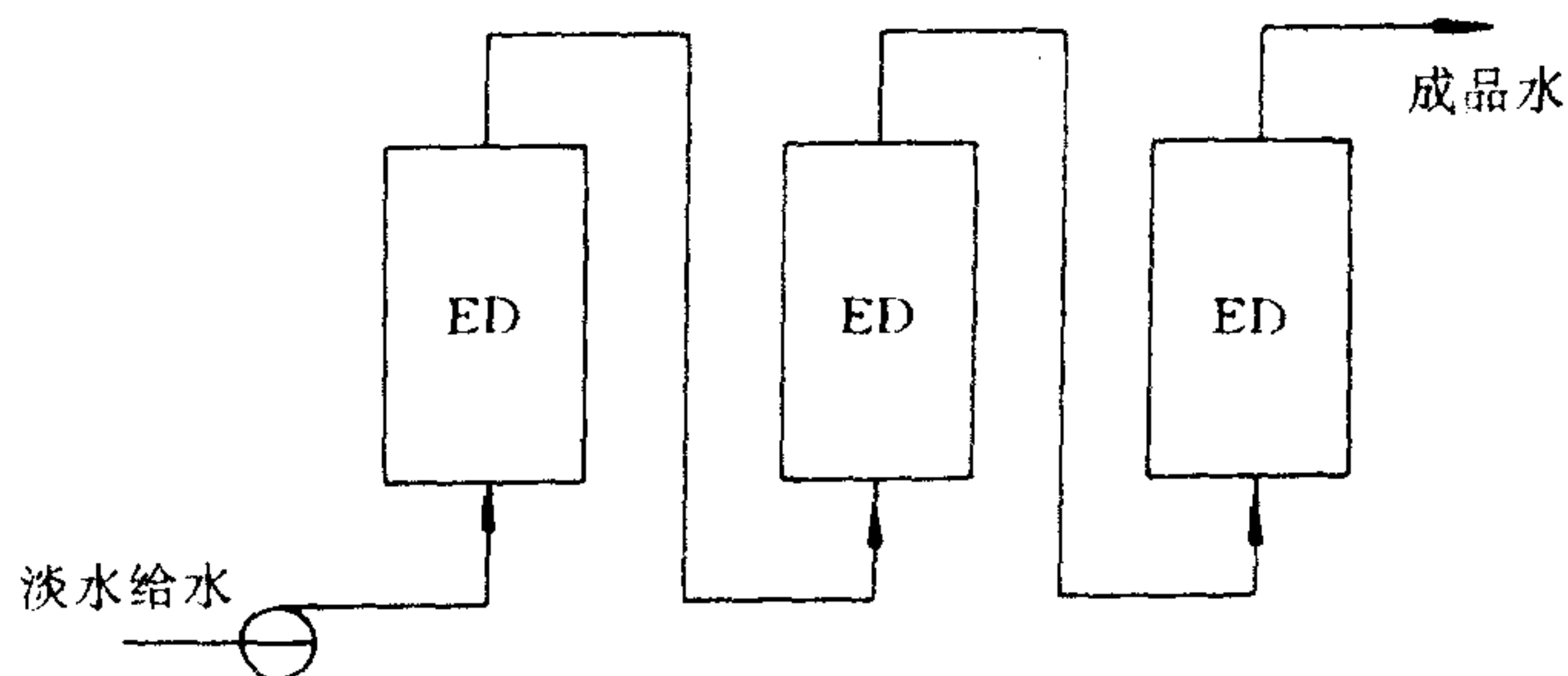


图 7-8 一次连续式脱盐流程
(ED 即为电渗析)

一次连续式脱盐中,流经淡水室的流量就是产水量(不计电渗析逃水)。产水量大小取决于隔室横截面积、淡水室中水流线速度和电渗析器所组装的膜对数。

根据极限电流密度公式可知,提高水流速度可以提高极限电流密度。于是操作电流也相应提高,则单位膜面积脱盐量增加。但随流速的增大,脱盐率降低,为了达到一定的脱盐要求,势必增加流程长度,即串联级数。这样会因流速的增大与流程的加长,引起较大的水流压降,所以流速与流程长度的选取是有一定限度的。流程长度增加,脱盐率也相应提高,但系统水流压降增大,故串联级数有一定限制,否则会因压降过大,增加动力耗电,出现大量的机械故障。其次,在多级多段串联式脱盐系统中,人们总希望尽可能不采用中间加压泵。这不仅可简化工艺流程和运行管理,而且减少了很多辅助设备,诸如各水流的中间加压泵、流量计、中间水槽等。工业性脱盐装置宜选用 4—10cm/s 的流速。实际设计中应全面权衡后选定。

对任何电渗析脱盐系列而言,组装的总膜面积已定,并且电流效率可视为常数,因此 (7-44) 式可改写为

$$C_{ao} = C_{ai} - ki/Q \quad (7-49)$$

式中, k 为本式定义的一般系数。

从上式可以看出,当入口浓度波动不太大时,调节 i 值可以使成品水水质保持恒定。但浓度不能波动太大,因装置脱盐率仅与流速的负指数有关,而与进口浓度无关。当 C_{ai} 增加时,虽然可增加操作电流来提高脱盐量,以维持成品水出口水质 C_{ao} ,但操作电流的增加受到极化的限制,如果进口浓度增加过大,单靠调节 i 值来保持成品水水质就会可能出现严重极化沉淀,造成频繁酸洗或拆槽清洗,电渗析部件更换率增加等不良后果。

3. 部分循环脱盐流程

部分循环脱盐流程如图 7-9 所示,即电渗析脱盐系统出口的脱盐水(成品水)部分地返

回到电渗析系统淡水进水槽口,使淡水进水浓度降低,从而可以减少串联的级(段)数。当淡水给水浓度或成品水水质要求有较大的波动时,该流程可以通过调节补充水流量、成品水回流量和操作电流密度等来适应其变化。

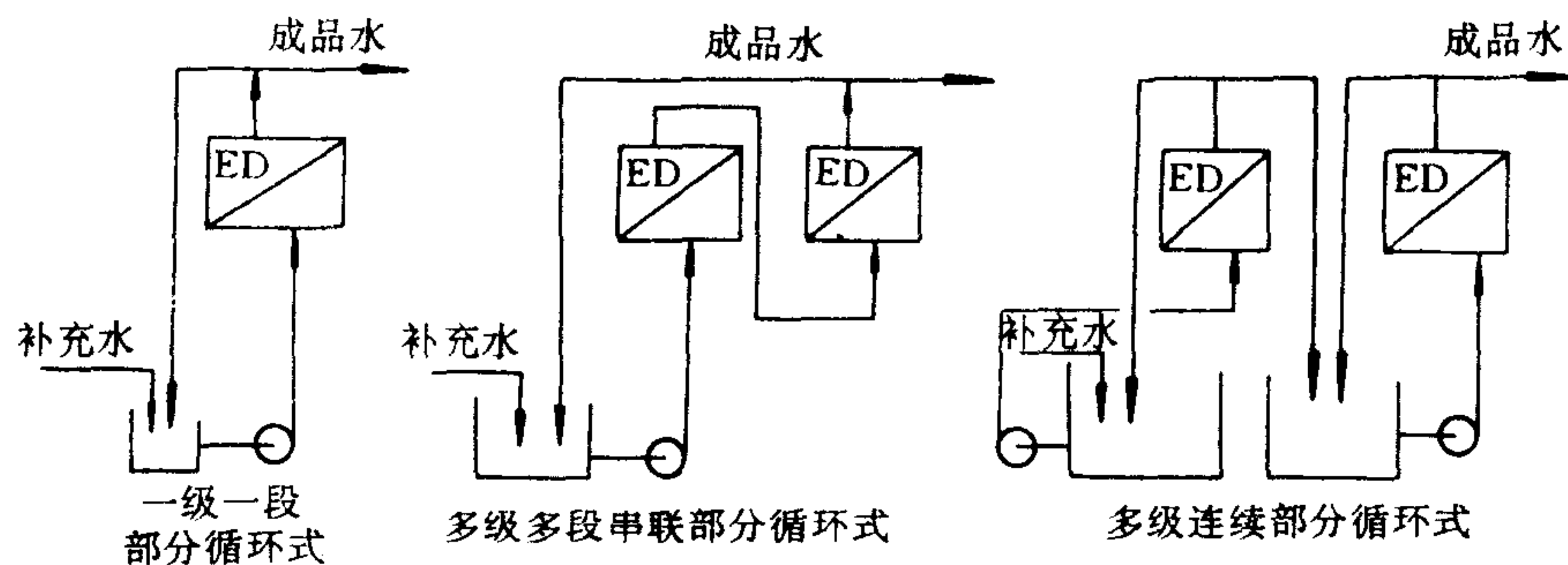


图 7-9 部分循环式脱盐流程

从图 7-9 显然可知,电渗析器中的淡水流量不等于产水量,可根据具体设计项目的要求选定合适的回流比。此脱盐流程比一次连续式灵活,在进水浓度有明显波动的情况下,仍能达到产品水质的要求。但由于电渗析器内的脱盐溶液浓度较接近循环槽内的溶液浓度,致使操作电流较低,单位膜面积脱盐量较小,动力耗电比一次式要大。

4. 循环式脱盐流程

循环式脱盐流程如图 7-10 所示。它是将一定量的原水注入淡水循环槽内,经电渗析器多次反复脱盐。当循环脱盐到给定的成品水水质指标后,输送至成品水槽。它适用于脱盐深

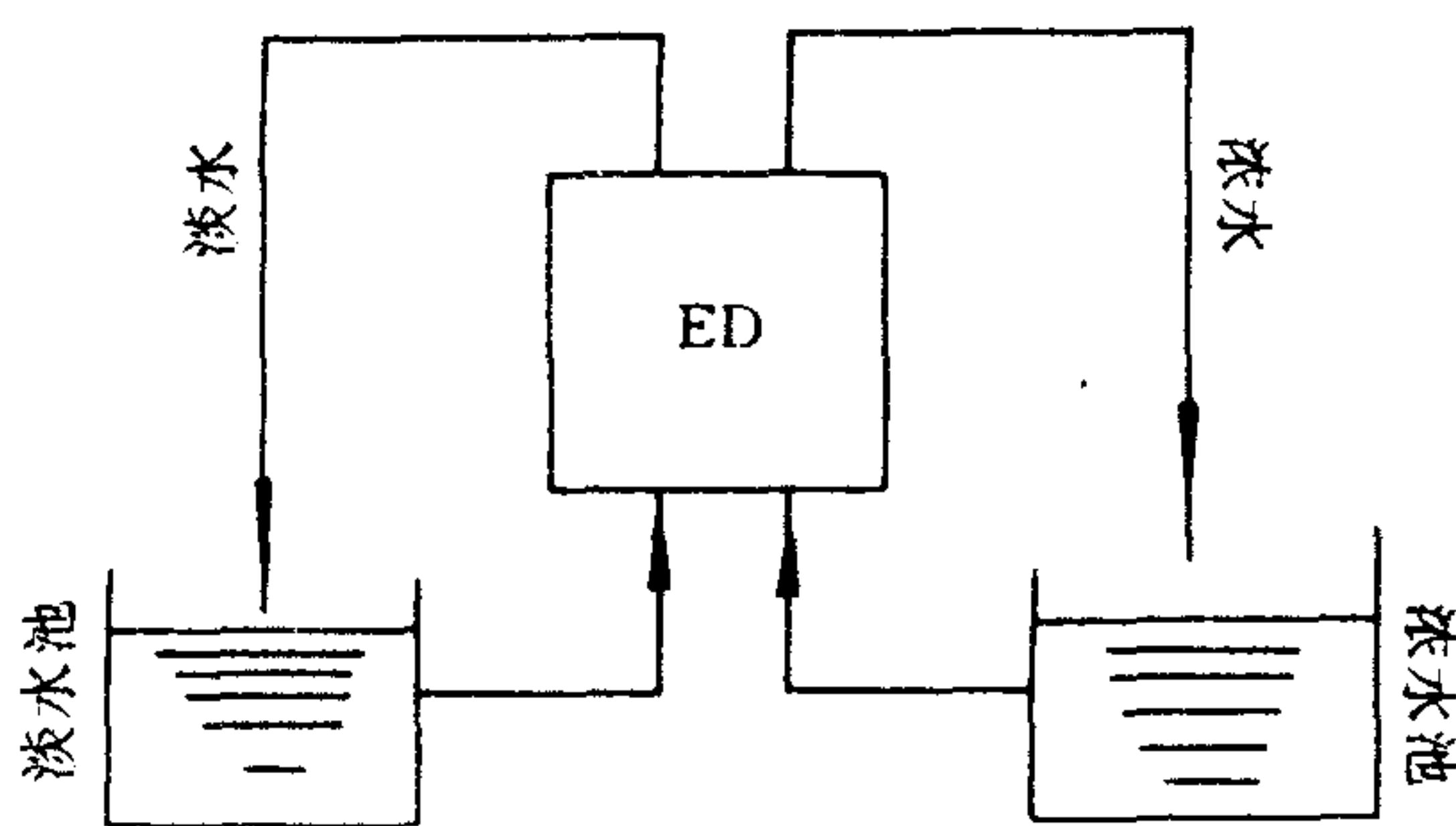


图 7-10 循环式流程

度大。并要求成品水水质稳定的小型脱盐站。该流程适应性较强,既可用于高含盐量水之脱盐,也适用低含盐量水的脱盐,特别适用于给水水质经常变化的场合,它始终能提供合格的成品水。例如流动式野外淡化车、船用脱盐装置等多采用此流程。其次,小批量工业产品料液的浓缩、提纯、分离和精制也常用之。但它需要较多的辅助设备,动力耗电大,且只能间歇供水。实际装置一般采用定电压操作,即以脱盐终止时电流所相应的电压作为操作电压。在脱盐初期,由于淡水循环槽内的溶液浓度较大,电阻小,同一电压下的操作电流较大,单位膜面积脱盐量较大。该运行条件优于前三种脱盐流程。一般此法不宜用于大型脱盐站。

工业性脱盐站选择何种脱盐流程,应经初算后反复比较。可以从设备投资和造水成本两

方面衡量。显然,循环式脱盐流程虽可以减少膜对数,但能耗将较大,而一次式流程有较大的膜对数,投资费用较大,但其能耗较低。总之需经反复计算比较后选定。

第五节 各种脱盐流程工艺设计计算

一、脱盐级数的确定及流程压降计算

在电渗析器型号确定后,极限电流下的脱盐率仅取决于原水水型、水温和隔室中水流速度。设计项目确定后,水温和水型已定,则脱盐率主要取决于流速。已知产水量和成品水水质要求,不难知道脱盐系统总脱盐率。

对于多级连续式脱盐流程来说,如果串联的一级一段电渗析器组装的膜对数相等,隔室流速相同,则在极限电流下每级的脱盐率基本不变,在计算上可视常数处理。

若单级的脱盐率为 ε_p , 要求脱盐系统的总脱盐率为 ε , 则串联级数 n 可按下式计算:

$$\varepsilon = 1 - (1 - \varepsilon_p)^n \quad (7-50)$$

由试验得出的 $\varepsilon_{lim} = Ae^{-\gamma v}$ 代入上式,得

$$\varepsilon = 1 - (1 - Ae^{-\gamma v})^n$$

经整理后得脱盐级数为:

$$n = \frac{\lg(1 - \varepsilon)}{\lg(1 - \varepsilon_p)} = \frac{\lg(1 - \varepsilon)}{\lg(1 - Ae^{-\gamma v})} \quad (7-51)$$

从上式可知,脱盐级(段)数是流速的函数,给定一个或几个流速,即可以初步估算所需的脱盐级(段)数,为流程的选择、电渗析组装形式提供依据。

其次,我们再从系统总流体压头损失角度来分析脱盐级(段)数。如上所述,对定型电渗析器而言,流速确定后,水流压降即可求得,其表达式如式(7-14)所示。因此在计算各流速所需脱盐级(段)数的同时,按电渗析装置实际水流压降计算式算出相应流速下的压降值,并将计算结果列表比较,即可初步估算出所需的合适脱盐级数,并预测脱盐系统是否需要设置中间加压泵,是否需要采用组合脱盐工艺流程等。

上述进行的计算是极限电流时的脱盐率,实际操作电流仅为极限电流的 70%—95%,所以实际计算中应按下式计算:

$$\varepsilon = 1 - (1 - \varepsilon_p \frac{I_{op}}{I_{lim}})^n \quad (7-52)$$

二、操作电流的确定

初步决定电渗析装置级(段)数后,需根据装置设备费和运行费两方面来确定操作电流密度。要充分考虑不同水型对运行稳定性的影响。电渗析操作电流密度的重要限制因素仍然是浓差极化。确定操作电流密度应按如下原则选定:电渗析器各级(段)脱盐流道上任一点的电流密度均低于极限值;给水浓度和流速有较小的波动时,其值仍不超过运行条件改变后的极限电流密度。现按不同的脱盐方式分述。

1. 单台一级多段或单台多级多段连续式脱盐

单台电渗析装置,都采用一台整流器供电,应分级确定操作电流密度。众所周知,同一级中电流密度相等,且其值主要取决于渗析槽中浓度最低的区域,即取决于同一级中的最后一段。例如,各段组装膜对数相同的一级三段的电渗析器,根据 Wilson 关于极限电流密度的经验式,可知:

$$(i_{\text{lim}})_1 > (i_{\text{lim}})_2 > (i_{\text{lim}})_3$$

如果操作电流按第一段的极限电流为准选定,则后续各段将发生极化。为了稳定运行。仍需按最后脱盐段的极限电流来调整整机的运行电流。这样又使前几段的运行电流太低,没有充分发挥设备的能力。显然按此组装和选定操作电流是不经济的。为了较合理地运行,一般采用调节各段组装膜对数来改变各段中流体速度,使各段电流密度基本相同,从而达到组装膜对和操作电流最佳化。实际计算中应采用本章列举的常用计算式反复校验。

2. 多级多段一次连续式脱盐

产水量较大、原水含盐量较高、脱盐深度大的工程设计,不宜采用一级多段脱盐流程,可以将脱盐范围分割成几级进行,相对地每级都有较高的进出口浓度,每级的运行电流较高,电渗析器运行情况良好,单位膜面积脱盐较大,所用膜面积减少。这些都是我们所希望的,但级数的增加受如下因素限制:(1)目前电极价格较贵,在电渗析器总价中占较大比例;(2)为确保各级运行正常,要求分别提供直流电源,从而使辅助设备增加且流程复杂化。总之,级数应在一定的范围内调节,总脱盐率要求不太高时,应尽量避免采用中间加压的脱盐流程。

应用多级串联脱盐,通常各级都组装成一级一段,且组装的膜对数相等,各级均需恒定各自的操作参数,脱除各自设计的脱盐量,否则系统将很难稳定运行。根据式(7-17),并取浓度指数 m 为 1,可写成

$$i_{\text{lim}} = kC_m v^n$$

对定型电渗析器而言,若隔室中流速固定,则上式中 k, v 及 n 为定值,上式可以改写为:

$$i_n = k_1 (C_m)_n \quad (7-53)$$

式中, i_n 为第 n 脱盐级的极限电流密度; $(C_m)_n$ 为第 n 脱盐级淡水室中的平均对数浓度。

该式表明:电渗析脱盐系统中,各脱盐级若采用等流速运行,那末各级装置的极限电流密度与该级淡水室中进出口对数平均浓度的比值为常数。由推导过程可知, $k_1 = kv^n$, 已知流速可求得 k_1 值。

因为

$$(C_m)_n = \frac{(C_n - C_{n+1})}{\ln \frac{C_n}{C_{n+1}}}$$

式中, C_n 为第 n 脱盐级入口浓度; C_{n+1} 为第 n 脱盐级出口浓度(即第 $n+1$ 级进口浓度)。代入式(7-53)得:

$$i_1 = k_1 \frac{C_1 - C_2}{\ln \frac{C_1}{C_2}}$$

$$i_2 = k_1 \frac{C_2 - C_3}{\ln \frac{C_2}{C_3}}$$

所以

$$\frac{i_1}{i_2} = \frac{(C_1 - C_2) \ln \frac{C_2}{C_3}}{(C_2 - C_3) \ln \frac{C_1}{C_2}}$$

同理可推导出

$$\begin{aligned} \frac{i_2}{i_3} &= \frac{(C_2 - C_3) \ln \frac{C_3}{C_4}}{(C_3 - C_4) \ln \frac{C_2}{C_3}} \\ \frac{i_1}{i_n} &= \frac{(C_1 - C_2) \ln \frac{C_n}{C_{n+1}}}{(C_n - C_{n+1}) \ln \frac{C_1}{C_2}} \end{aligned} \quad (7-54)$$

上式表明,在相同流速的电渗析脱盐系统中,任何两级的电流密度之比等于该两级淡水室中对数浓度之比,确定各级进出口浓度后即可算出各级的电流密度。

根据法拉第定律,第 n 级脱盐的电流密度为:

$$i_n = \frac{(C_n - C_{n+1}) \nu t F}{\eta L}$$

式中, L 为单级(隔板)脱盐流道长度,其他符号意义同前。

电渗析器型号和流速一旦确定,式中 ν, t 和 L 为定值。另外,前面已谈过,在极限电流密度以下运行时,电流效率可视为常数,故上式改写为:

$$\Delta C = (C_n - C_{n+1}) = \frac{\eta L}{\nu t F} i_n = k_2 i_n$$

即

$$C_1 - C_2 = k_2 i_1$$

$$C_2 - C_3 = k_2 i_2$$

则

$$\frac{C_1 - C_2}{C_2 - C_3} = \frac{i_1}{i_2}$$

将其代入(7-54)得

$$\frac{(C_1 - C_2) \ln \frac{C_2}{C_3}}{(C_2 - C_3) \ln \frac{C_1}{C_2}} = \frac{C_1 - C_2}{C_2 - C_3}$$

得

$$\ln \frac{C_1}{C_2} = \ln \frac{C_2}{C_3} \quad \frac{C_1}{C_2} = \frac{C_2}{C_3}$$

同理得

$$\frac{C_1}{C_2} = \frac{C_2}{C_3} = \frac{C_3}{C_4} = \cdots = \frac{C_n}{C_{n+1}} = \left(\frac{C_1}{C_{n+1}} \right)^{\frac{1}{n}} = k_3 \quad (7-55)$$

已知某一级的进出口浓度后,即可求得 k_3 值,并求得脱盐系统从给水浓度 C_{di} (式中 C_1)

脱盐至成品水水质 C_{di} (式中 C_{i+1}) 所需的脱盐级数。反之,脱盐级数定出后,用(7-55)式同样可计算出任何级的进出口浓度。

至此,用上述(7-54),(7-55)不难求得各级的电流密度。上述脱盐流程,如果采用等电压操作,计算应作相应的改变,在计算实例中再作详述。

3. 部分循环式脱盐流程

以上较详细叙述了一次式脱盐流程中操作电流密度确定的原则、计算式推导和计算步骤等。上述计算过程同样适用于部分循环脱盐流程,不同之处仅在于电渗析器第一级入口浓度 C_{di} 不等于原水浓度 C_R ,其值应由补充水量(原水) Q 、回流量 G 和浓度 C_{di} 求得。其次,采用部分循环式脱盐时,电渗析器中流量($Q+G$)不等于产水量 Q ,其值应根据补充水和回流量求得。其余计算和一次连续式脱盐流程相同。参见如下物料平衡图 7-11。

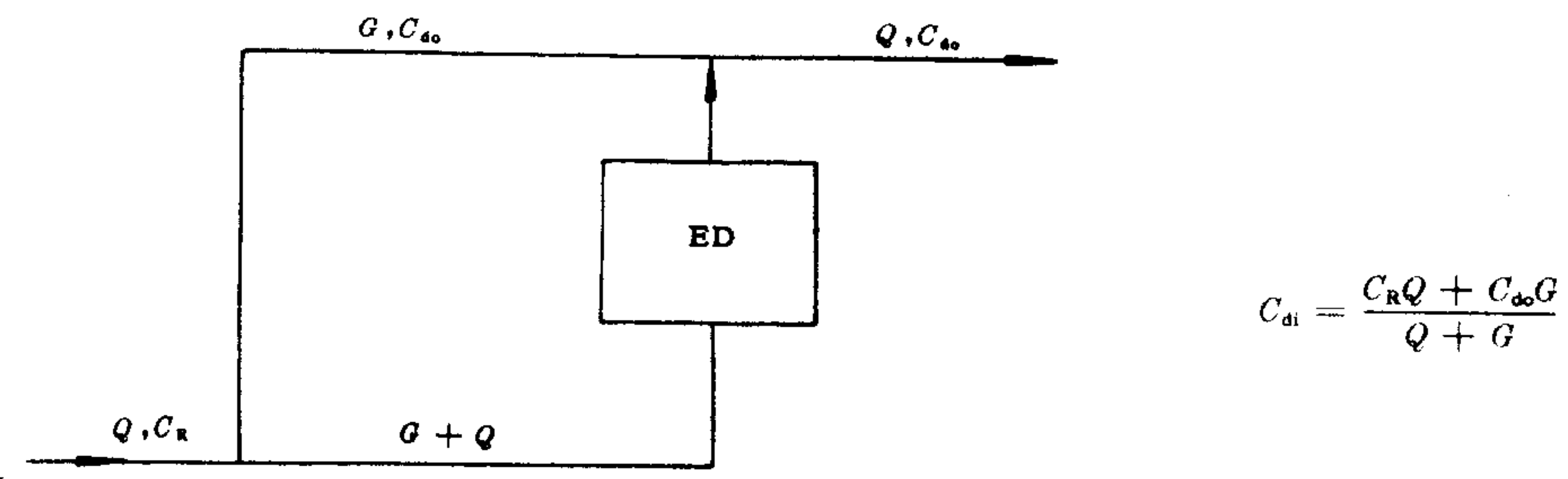


图 7-11 部分循环连续式脱盐物料平衡图

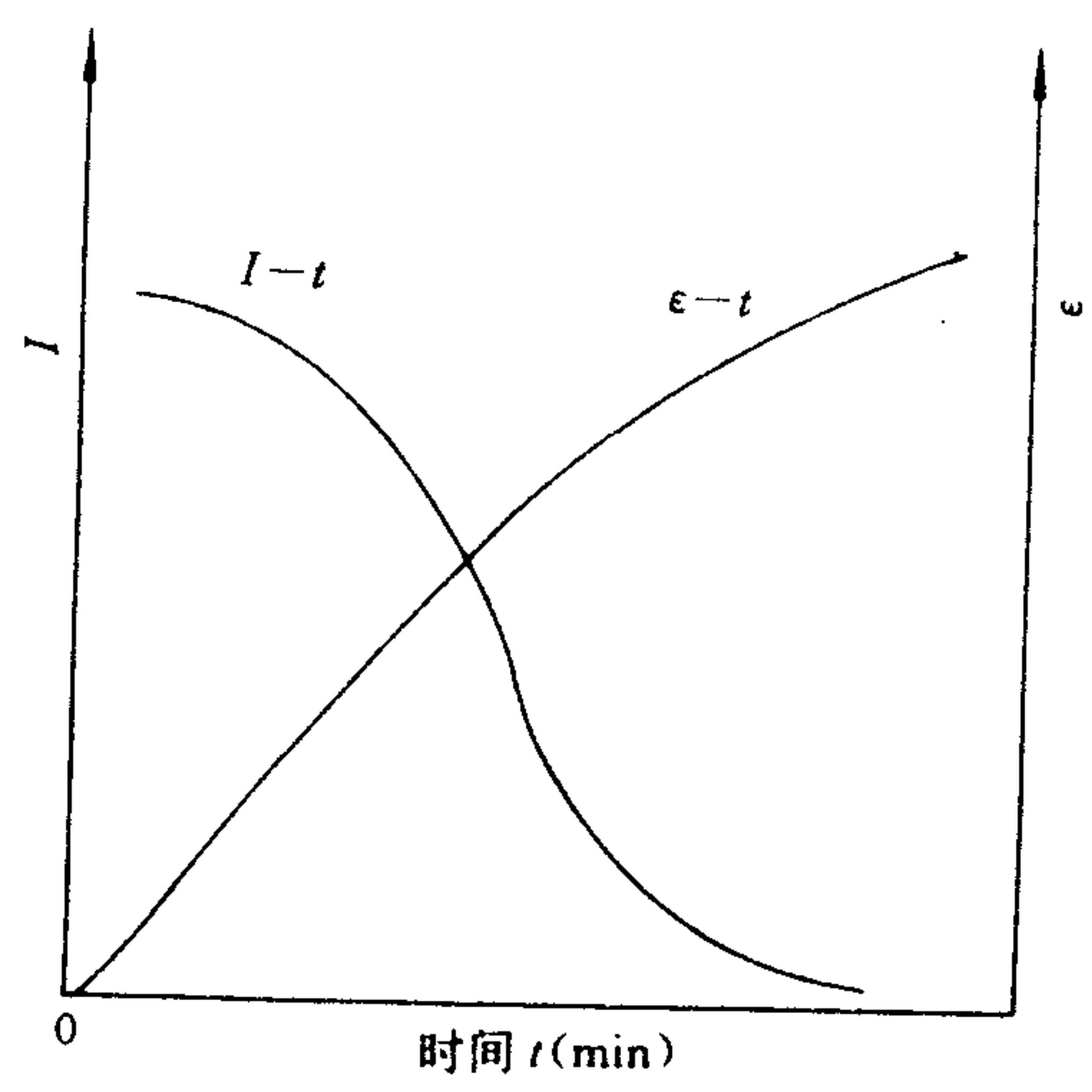


图 7-12 在批量脱盐中运行电流(I),总脱盐率(ε)与时间(t)的关系

4. 循环式脱盐流程

为了简化操作和流程,循环式脱盐一般采用定电压操作,按该批量循环终止时操作电流

所对应的电压作为运行电压。因此该流程不像一次式或部分循环式电渗析器具有比较恒定的工艺参数,而是随着脱盐的进行,淡水循环槽中溶液电阻增加,电流下降,而且电渗析器瞬间脱盐率随时间增加而增加(图 7-12),所以电渗析槽容量的设计是复杂的。为简化设计,现引入对数平均电流密度,作为批量脱盐中的计算值,则上述常用计算式仍可用于循环脱盐电渗析器的计算。

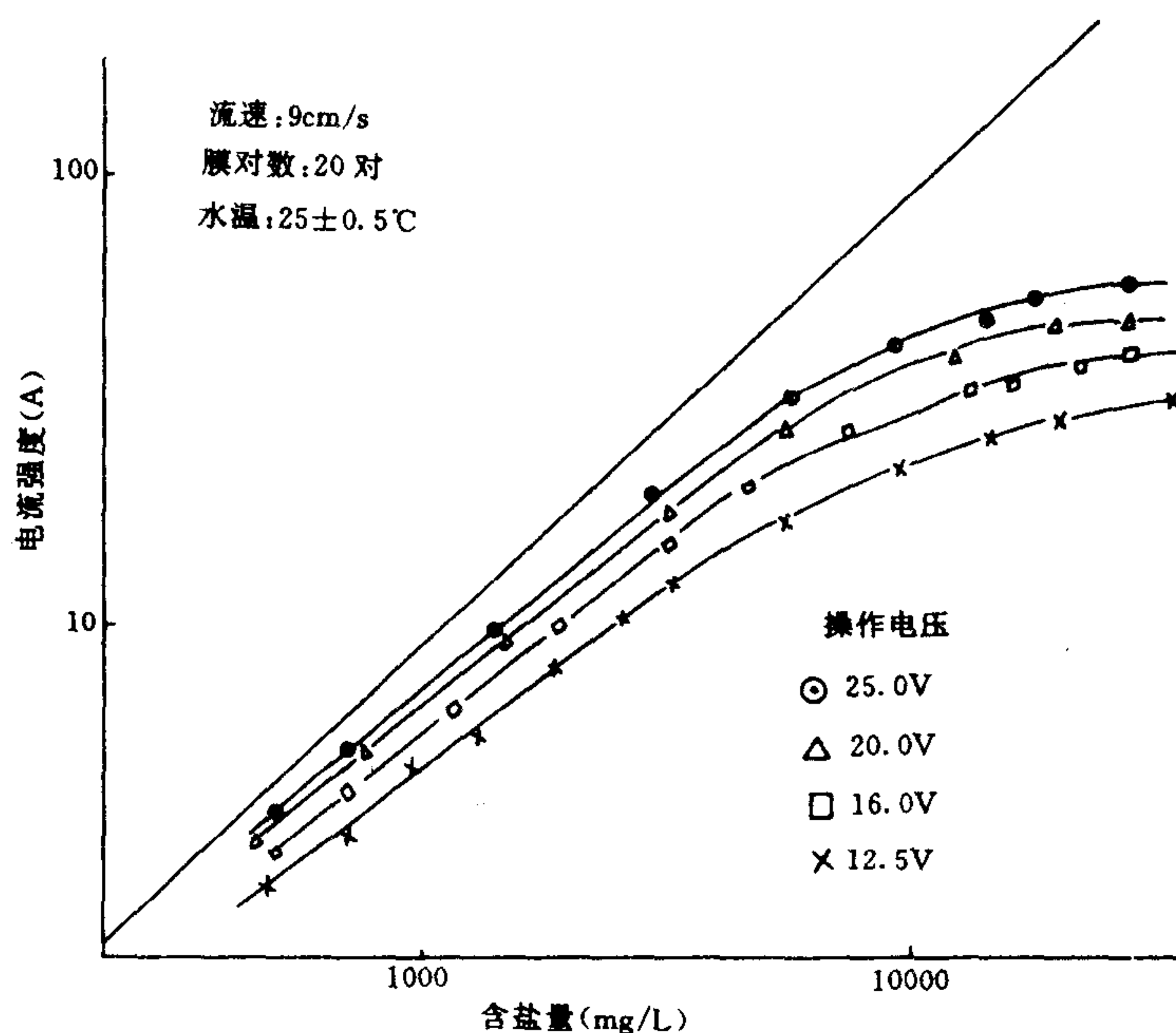


图 7-13 循环脱盐时不同电压下溶液浓度与电流关系

脱盐周期开始时的起始电流密度应为:

$$i_1 = kC_m v^* = k \frac{(C_1 - C_2)}{\ln \frac{C_1}{C_2}} v^* = k_1 \frac{C_1 - C_2}{\ln \frac{C_1}{C_2}} \quad (7-56)$$

脱盐终止时的电流密度为

$$i_n = k_1 \frac{C_n - C_{n+1}}{\ln \frac{C_n}{C_{n+1}}} \quad (7-57)$$

上两式中 C_1, C_2 为循环脱盐起始时电渗析器的进、出口浓度,而 C_n, C_{n+1} 为循环脱盐终止时的进出口浓度(成品水浓度)。因采用定电压操作,脱盐终止时与 i_n 对应的操作电压小于起始操作电流密度 i_1 时所需要的电压,所以(7-56)式计算得到的 i_1 值并非就是循环脱盐的起始电流值,为此必须进行一系列推算来求得实际起始电流。首先采用(7-26)式计算脱盐终止时单位膜对电压,并求得膜堆电压,然后根据电阻公式计算出循环脱盐开始时的膜堆电阻,这样,就可根据欧姆定律计算出起始电流密度 i_1 ,最后按下式计算此批量脱盐的对数平均电流密度 i_m :

$$i_m = \frac{i_1 - i_n}{\ln \frac{i_1}{i_n}} \quad (7-58)$$

用 i_m 代入有关计算式,即可进行其他工艺参数的计算。应当指出,上述常用计算式在一

定范围内误差不大,但在有较大的脱盐范围,并有较大的浓、淡水浓度比时,计算结果可能有较大的误差,最好能进行试验验证。

另外,我们还可以采用试验法,测得浓度与极限电流强度关系式或关系图,然后测得不同操作电压下浓度与操作电流强度的关系,并标绘在同一图上,上面的直线是各浓度下的极限电流,直线以下者是各电压下的运行电流曲线,已知原水和成品水水质,待选定操作电压后,即可读取实际的操作电流。

三、所需膜面积的计算

1. 单台多级多段一次连续式

电渗析运行时,各级的运行电压可以相等。也可以不等,即有等电压和不等电压两种操作方式,后者有较好的运行条件,当一级中有若干脱盐段时,同一级中各段的组装膜对数可以相等,也可以不等,即有等流速和不等流速两种水流形式。我们知道同一级中电流相等,换言之,同一级各段只能选取一个操作电流。当等流速运行时,同级中沿水流流程各段的浓度逐渐减小,最后一段的极限电流密度最低,导致操作电流只能选取低值。如果改变各段组装的膜对数来调节各段流速,使同一级中各段有相同的极限电流密度,则各段都有较好的工作状况。总之,各级采用不等电压操作,同级各段采用不等流速运行,将较为合理。有关膜对数计算叙述如下。

首先,根据产水量,水流压降,脱盐率等确定脱盐级段数,并选定各级最后一段的线速度,再按脱盐率公式和极限电流公式计算并确定各级的操作电流密度(低于最后段的极限电流密度)。假定电流效率恒定,则各级所需的膜对数为:

$$\begin{aligned} N_1 &= \frac{(C_{di} - C_{do})_1 QF}{\eta i_1 A_p} \\ N_2 &= \frac{(C_{di} - C_{do})_2 QF}{\eta i_2 A_p} \\ N_n &= \frac{(C_{di} - C_{do})_n QF}{\eta i_n A_p} \end{aligned} \quad (7-59)$$

式中, i_1, i_2, \dots, i_n 分别为第 1, 2, \dots, n 级的操作电流密度; $(C_{di} - C_{do})_1, (C_{di} - C_{do})_2, \dots, (C_{di} - C_{do})_n$ 分别表示上述相应级的进出口浓度差。其他符号意义同式(7-11)。

若各段采用不等膜对组装,则各段膜对数计算如下。

我们希望同一级各段能达到相等的计算极限电流,各段都有较好的工况,则

$$\begin{aligned} k(C_m)_1 v_1^* &= k(C_m)_n v_n^* \\ v_1^* &= v_n^* \frac{(C_m)_n}{(C_m)_1} \end{aligned} \quad (7-60)$$

式中, $(C_m)_1, (C_m)_n$ 分别表示第一段和最后一段的对数平均浓度 (meq/L); v_1, v_n —— 分别表示第一段和最后一段的流速 (cm/s)。

那么某一级最后一段 (n 段) 的膜对数为

$$N_{pn} = \frac{1\,000Q}{tWv_n} \quad (7-61)$$

某级第一段所需膜对数为

$$N_{p1} = \frac{1\,000Q}{tWv_1} \quad (7-62)$$

式(7-61), (7-62)中, Q 为通过该级的流量(L/s); t 为隔室水流道厚度(cm); W 为隔室水流道宽度(cm)。

同理可算得其他段所需膜对数。待各级逐段计算结束后, 最后用水流压降和膜堆电压等计算式计算相应各级、段的参数, 并对组装膜对数作适当调整。

2. 多台多级多段串联一次连续式

在本节对该脱盐流程操作电流的讨论中, 推导出式(7-55)如下:

$$\frac{C_1}{C_2} = \frac{C_2}{C_3} = \dots = \frac{C_n}{C_{n+1}} = \left(\frac{C_1}{C_{n+1}} \right)^{\frac{1}{n}} = k_3$$

利用上式可求得各级的进出口浓度。假定为 n 脱盐级, 则

级数	进口浓度	出口浓度
1	C_1	C_1/k_3
2	C_1/k_3	$C_1/(k_3)^2$
3	$C_1/(k_3)^2$	$C_1/(k_3)^3$
...
n	$C_1/(k_3)^{(n-1)}$	$C_1/(k_3)^n$

这种脱盐流程各级的流速视作相等。将流速和计算得出的各级进出口浓度代入极限电流密度经验式(7-17), 不难计算出各级极限电流密度, 这样便可方便地算出各级所需要的膜堆数。

$$\left. \begin{array}{l} \text{第 1 级} \\ \text{第 2 级} \\ \dots\dots\dots \\ \text{第 } n \text{ 级} \end{array} \right\} \begin{array}{l} N_1 = \frac{(C_1 - C_1/k_3)QF}{\eta i_1 A_p} \\ N_2 = \frac{[C_1/k_3 - C_1/(k_3)^2]QF}{\eta i_2 A_p} \\ \dots\dots\dots \\ N_n = \frac{[C_1/(k_3)^{(n-1)} - C_1/(k_3)^n]QF}{\eta i_n A_p} \end{array} \quad (7-63)$$

所需总膜对数为

$$N = \sum_{i=1}^n N_i \quad (7-64)$$

3. 部分循环连续式脱盐流程

部分循环连续式脱盐, 实质上仍然是一种一次连续式流程, 它只是借助于回流部分使电渗析器入口浓度降低, 从而提高脱盐系统总脱盐率, 缩短脱盐流程长度。

从图 7-11 部分循环连续式脱盐流程物料平衡图可以看出,当系统达到动态平衡后,电渗析系统的脱盐量等于进入电渗析系统的盐量减去出水系统的盐量,即

$$Q\Delta C = (QC_R + GC_{do}) - (QC_{do} + GC_{do})$$

$$Q\Delta C = Q(C_R - C_{do})$$

所以部分循环脱盐系统可以等效地看作为仅是原水补给水 Q 从 C_R 到 C_{do} 脱盐范围的脱盐,所以部分循环脱盐与渗析槽中的实际流量无关,仅与脱盐范围、产水量和操作电流有关,这样就可以按一次式脱盐来计算膜对数。在一次脱盐计算中, C_R 则相当于 C_{di} , 所以计算式可写成:

$$N = \frac{(C_{di} - C_{do})QF}{\eta i_m A_p} \quad (7-65)$$

4. 循环式脱盐流程

循环式脱盐过程中,随着淡水循环槽浓度的变化,系统主要工艺参数不是常数,为了简化计算,采用对数平均电流密度 i_m 作为一个批量的操作电流,并假定电流效率不变,则所需膜对数计算式为

$$N = \frac{(C_{di} - C_{do})QF}{\eta i_m A_p} \quad (7-66)$$

其中,

$$i_m = \frac{i_1 - i_n}{\ln \frac{i_1}{i_n}}$$

上式中 i_1, i_n 分别表示循环起始和终止电流密度。其他符号意义同式(7-59)。

在讨论各种脱盐流程所需膜对数时,我们没有考虑膜的物化性能在应用过程中的下降,这在选择操作参数时应予以考虑,同时也忽略了水的浓差扩散和电渗失水。当处理高浓度原水时,这是不容忽略的,产水量中应考虑水迁移项。

四、所需总功率的计算

1. 膜堆电压计算

利用单位膜对电压计算式算出单位膜对电压 U_p , 则膜堆电压为

$$U_s = NU_p$$

电渗析器总电压为

$$U = U_s + U_E \quad (7-67)$$

式中 U, U_s, U_E 分别代表总电压、膜堆电压和电极电压。

当计算值 U 大于 300V 时,可考虑采用多级组装代替一级一段组装,以便于选用合适电压等级的整流器。

2. 电渗析功率计算

单位体积成品水直流电耗为

$$E = \frac{\sum U_i I_i}{Q} \times 10^{-3} \quad (7-68)$$

式中, E ——电渗析单位体积成品水能耗($\text{kW} \cdot \text{h}/\text{m}^3$);

U_i, I_i ——分别为各级电压(V), 电流(A);

Q ——产水量(m^3/h)

当采用等电压操作时

$$E = \frac{U \sum I_i}{Q} \times 10^{-3} \quad (7-69)$$

以上式中 U_i, I_i 可用常用计算式求得, 并根据电压和总电流选择整流器; 对配电系统提出工艺条件。

在循环式脱盐中, 其功率计算按对数平均电流计算, 但整流器选型时应按起始电流选择额定电流。

3. 水泵功率计算

泵功率有三种表示方法, 即有效功率 $N_{\text{有效}}$ 、轴功率 $N_{\text{轴}}$ 、电动机功率 $N_{\text{机}}$ 。其计算式如下:

$$\left. \begin{aligned} N_{\text{有效}} &= \frac{QHr}{102} \\ N_{\text{轴}} &= \frac{QHr}{102\eta} \\ N_{\text{机}} &= k \frac{N_{\text{轴}}}{\eta_{\text{传}}} \end{aligned} \right\} \quad (7-70)$$

式中, Q ——水泵流量(m^3/s);

r ——输送液体重量(kg/m^3);

η ——水泵效率(水泵样品上可查得);

$\eta_{\text{传}}$ ——传动效率;

k ——选用电机安全系数, $N_{\text{轴}} = 2 \sim 5\text{kW}$, k 取 1.15—1.2; $N_{\text{轴}} = 5 \sim 50\text{kW}$, k 取 1.10—1.15。

根据脱盐流程及产水量, 选用合适的水泵, 供输送各系统水流用。泵功率对含盐量较低的苦咸水脱盐的总能耗关系甚大, 动力耗电占总能耗中相当部分。

第六节 设计实例

一、设计依据

1. 产量及水质情况

产水量: $12\text{m}^3/\text{h}$

原水含盐量: $1220.97\text{mg}/\text{L}$

成品水含盐量: $250\text{mg}/\text{L}$

水型:碳酸氢盐水型

水温:32℃

原水水质分析结果:

组分	含量(mg/L)	当量百分比(%)
Na ⁺	351.00	88.59
K ⁺	5.20	0.77
Ca ²⁺	12.14	3.51
Mg ²⁺	12.15	5.80
Fe ²⁺	0.20	0.04
NH ₄ ⁺	4.00	1.29
Cl ⁻	264.83	43.47
HCO ₃ ⁻	550.80	52.53
CO ₃ ²⁻	20.65	4.00

2. 电渗析器性能参数

采用 DSA II -1×1/200 型电渗析器

标准台组装膜对数:200 对

操作电流: $I=0.92I_{lim}$

总电流效率:95%

3. 本型电渗析器在该水型下的工艺参数经验计算式

$$I_{lim} = 0.0047C_{di}^{0.958}r^{0.658} \quad (7-22)$$

$$I_{lim} = 0.0047C_{di}^{0.958}r^{0.658}0.987^{(25-32)} = 0.00515C_{di}^{0.958}r^{0.658} \quad (7-23)$$

$$U_p = 0.065C_m^{0.1589}r^{0.67} \quad (7-27)$$

$$\varepsilon_{lim} = 0.73e^{-0.0653v} \quad (7-32)$$

$$\varepsilon = 0.73e^{-0.0653v} \frac{I}{I_{lim}} \quad (7-37)$$

$$\Delta P = 0.0106r^{0.854} \quad (7-16)$$

$$R_p = \frac{1.21}{C_a} + 32.9 - 40.3C_a \quad (7-43)$$

二、多级一次连续式脱盐的设计计算

DSA II -1×1/200 型电渗析器组装成一级一段、多级一次连续式脱盐,实际上即多台串联一次式脱盐。

1. 脱盐级数及流体压降计算

原水水质分析结果表明,阴离子主要是 HCO₃⁻,其次为 Cl⁻;而阳离子主要为 Na⁺,并且总硬度不高,计算表明该原水属侵蚀型,且碳酸处于不饱和状态,故操作电流取极限电流的 92%。其次,根据水泵扬程和运行的安全性,脱盐系列的起始压力取 0.2MPa 以下。

工程要求总脱盐率为：

$$\varepsilon = \frac{1220.97-250}{1220.97} = 79.5\% \approx 80\%$$

则极限电流时脱盐率应该达：

$$\varepsilon_{\text{lim}} = \varepsilon / \frac{I}{I_{\text{lim}}} = \frac{0.8}{0.92} = 87\%$$

即在极限电流条件下运行时，总脱盐率需达 87% 以上，但也不需过高。表(7-3)框内所示出的工程可取脱盐率范围相当于极限电流下脱盐率的 87%—94%。

表 7-3 总脱盐率计算汇总表

项目		总脱盐率%			
流速 (cm/s)	级 数	2	3	4	5
3		77.3	86.1	89.6	90.9
4		74.3	84.3	88.6	90.5
5		71.4	82.1	87.4	89.8
6		68.8	80.04	85.9	88.9
7		65.4	77.6	84.3	87.8
8		62.4	75.2	82.4	86.5

表 7-4 总压降计算汇总表

项目		总压降(MPa)			
流速 (cm/s)	级 数	2	3	4	5
3		0.054	0.081	0.108	0.135
4		0.069	0.104	0.138	0.173
5		0.084	0.126	0.168	0.209
6		0.098	0.147	0.196	0.245
7		0.112	0.168	0.223	0.279
8		0.125	0.188	0.250	0.313

表(7-3)，(7-4)是根据式(7-37)，(7-16)计算出的总脱盐率和总压降。其中，流速取 3—8cm/s 范围，级数取第 2—5 级。从两个汇总表看出，适宜本工程的脱盐系统组装形式有：

用 3 级，流速范围 4—6(cm/s)

用 4 级，流速范围 6—8(cm/s)

但从水流压降比较，后者虽能满足总脱盐率要求，但总压降较高，权衡之下，三级串联组装更合理，且水流速度选用 5.5(cm/s)。

2. 所需膜对数计算

按式(7-55)得

$$k_3 = \left(\frac{C_{\text{di}}}{C_{\text{do}}}\right)^{\frac{1}{n}}$$

$$k_3 = \left(\frac{1220.97}{250}\right)^{\frac{1}{3}} = 1.697$$

则，第 1 级出口浓度 = $1220.97 \frac{1}{1.697} = 719.5\text{mg/L}$

第 2 级出口浓度 = $1220.97 \left(\frac{1}{1.697}\right)^2 = 424\text{mg/L}$

$$\text{第3级出口浓度} = 1220.97 \left(\frac{1}{1.697} \right)^3 = 250 \text{mg/L}$$

根据各级进口浓度和隔室中水流速度(取 5.5cm/s),按式(7-22),(7-23)计算出各自的极限电流及操作电流,计算结果汇总如下:

级数	进口浓度 (mg/L)	出口浓度 (mg/L)	I_{lim} (A)	操作电流 (A)
1	1220.97	719.5	14.32	13.18
2	719.5	424	8.63	7.94
3	424	250	5.20	4.78

各级所需膜对数计算:首先计算出原水的平均当量为 70.84,并根据试验得该电渗析器处理本水型时电流效率为 95%。

根据产水量、流速和隔板尺寸,第 1,2,3 级所需膜对数为:

$$N_s = \frac{Q}{Wtw} = \frac{12}{0.34 \times 0.0009 \times 0.055 \times 3600} = 198.06$$

根据电流效率和操作电流计算得各级所需膜对数:

$$\text{第1级} \quad N_1 = \frac{(1220.97 - 719.5) \times 12 \times 26.8}{70.84 \times 0.95 \times 13.18} = 181.8$$

$$\text{第2级} \quad N_2 = \frac{(719.5 - 424) \times 12 \times 26.8}{70.84 \times 0.95 \times 7.94} = 177.8$$

$$\text{第3级} \quad N_3 = \frac{(424 - 250) \times 12 \times 26.8}{70.84 \times 0.95 \times 4.78} = 173.95$$

每级所需段数:

$$\text{第1级} \quad 181.8 / 198.06 = 0.918$$

$$\text{第2级} \quad 177.8 / 198.06 = 0.898$$

$$\text{第3级} \quad 173.95 / 198.06 = 0.878$$

则本脱盐工程采用三级串联组装,考虑到设计余量和膜性能下降等因素,各级拟选用 200 对组装标准台。所需总膜对数为

$$N = 3 \times 200 = 600$$

三、各级实际工作参数的计算

1. 速度

$$v = \frac{Q}{Wtn_s} = \frac{12}{0.34 \times 0.0009 \times 200 \times 3600} = 0.05446 \text{m/s} = 5.446 \text{cm/s}$$

2. 各级电渗析器操作电流和进出口浓度

第1级:

$$\text{极限电流} \quad I_{\text{lim}} = 0.00515 \times 1220.97^{0.958} \times 5.446^{0.658} = 14.23(\text{A})$$

$$\text{操作电流} \quad I_1 = 14.23 \times 0.92 = 13.09(\text{A})$$

$$\text{进出口浓度差} \quad \Delta C = \frac{200 \times 70.84 \times 0.95 \times 13.09}{12 \times 26.8} = 547.8(\text{mg/L})$$

$$\text{出口浓度} \quad C_{\text{do}} = 1220.97 - 547.8 = 673.1(\text{mg/L})$$

第2级:

$$I_{\text{lim}} = 0.00515 \times 673.1^{0.958} \times 5.446^{0.658} = 8.04(\text{A})$$

$$I_2 = 8.04 \times 0.92 = 7.40(\text{A})$$

$$\text{进出口浓度差} \quad \Delta C = 309.7(\text{mg/L})$$

$$\text{出口浓度} \quad C_{\text{do}} = 673.1 - 309.7 = 363.4(\text{mg/L})$$

第3级

$$I_{\text{lim}} = 0.00515 \times 363.4^{0.958} \times 5.446^{0.653} = 4.46(\text{A})$$

$$I_3 = 4.46 \times 0.92 = 4.10(\text{A})$$

$$\text{进出口浓度差} \quad \Delta C = 171.6(\text{mg/L})$$

$$\text{出口浓度} \quad C_{\text{do}} = 192(\text{mg/L})$$

3. 各级膜堆电压计算

首先计算各级对数平均浓度

$$\text{第1级} \quad (C_m)_1 = \frac{1220.97 - 673.1}{\ln \frac{1220.97}{673.1}} = 920\text{mg/L}$$

$$\text{第2级} \quad (C_m)_2 = \frac{673.1 - 363.4}{\ln \frac{673.1}{363.4}} = 502.4\text{mg/L}$$

$$\text{第3级} \quad (C_m)_3 = \frac{363.4 - 192}{\ln \frac{363.4}{192}} = 268.6\text{mg/L}$$

则各级膜堆电压为:

$$U_1 = 0.065 \times 920^{0.1589} \times 5.446^{0.67} \times 200 = 119.69(\text{V})$$

$$U_2 = 0.065 \times 502.4^{0.1589} \times 5.446^{0.67} \times 200 = 108.7(\text{V})$$

$$U_3 = 0.065 \times 268.6^{0.1589} \times 5.446^{0.67} \times 200 = 98.42(\text{V})$$

4. 电渗析直流功耗

$$E = U_1 I_1 + U_2 I_2 + U_3 I_3 \approx 2.77(\text{kW})$$

那么,单位产水量的电渗析直流能耗为:

$$E_1 = 2.77/12 = 0.23(\text{kW} \cdot \text{h}/\text{m}^3 \text{成品水})$$

5. 总水流压降

$$\Delta P = 0.0106 \times 5.446^{0.854} \times 3 = 0.135(\text{MPa})$$

计算结果汇总于表 7-5。

表 7-5 实际工艺参数计算汇总表

级 数	组装膜对数 (N)	流 量 (m ³ /h)	流 速 (cm/s)	进口压力 (MPa)	操作电流 (A)	操作电压 (V)	进口浓度 (mg/L)	出口浓度 (mg/L)
1	200	12	5.446	0.135	13.09	119.69	1220.97	673.1
2	200	12	5.446	0.09	7.40	108.7	673.1	363.4
3	200	12	5.446	0.045	4.10	98.42	363.4	192

从表 7-5 不难看出,产品水水质高于设计指标,这主要是由于实际组装膜对数比计算值大。其次,三级的操作电压不同,需按三个电压等级供电。如本工程设计为等电压运行,此时上述计算需适当调整。

四、同例按等电压操作工艺参数的计算

本计算中其他条件和选取值同上。

根据上例计算结果,三级之操作电压应分别为 119.69V,108.7V 和 98.42V。等电压运行时,显然只能选用第 3 级电压作系统的操作电压。这样由于第 1,2 级操作电压降低,其操作电流强度也将下降,随之使各级的各工艺参数也将发生变化。为了简化计算,首先假定按 98.42V 运行,并计算有关参数。

第 1 级:

$$\text{极限电流} \quad I_{\text{lim}} = 0.00515 \times 1220.97^{0.958} \times 5.446^{0.658} = 14.23(\text{A})$$

$$\text{操作电流} \quad I_1 = 14.23 \times 0.92 \frac{98.42}{119.69} = 10.76(\text{A})$$

$$\text{进出口浓度差} \quad \Delta C = \frac{200 \times 70.84 \times 0.95 \times 10.76}{12 \times 26.8} = 450.3(\text{mg/L})$$

$$\text{出口浓度} \quad C_1 = 1220.97 - 450.3 = 770.6(\text{mg/L})$$

第 2 级:

$$\text{极限电流} \quad I_{\text{lim}} = 9.16(\text{A})$$

$$\text{操作电流} \quad I_2 = 7.63(\text{A})$$

$$\text{进出口浓度差} \quad \Delta C = 319.3(\text{mg/L})$$

$$\text{出口浓度} \quad C_2 = 451.3(\text{mg/L})$$

第 3 级:

$$\text{极限电流} \quad I_{\text{lim}} = 5.48(\text{A})$$

$$\text{操作电流} \quad I_3 = 5.04(\text{A})$$

$$\text{进出口浓度差} \quad \Delta C = 210.9(\text{mg/L})$$

$$\text{出口浓度} \quad C_3 = 240.4(\text{mg/L})$$

$$\text{对数平均浓度} \quad (C_m)_3 = 334.8(\text{mg/L})$$

这时,第 3 级的运行电压为

$$U_3 = 0.065 \times 334.8^{0.1589} \times 5.446^{0.67} \times 200 = 101.9(\text{V})$$

此值与假定之操作电压(98.42V)有异,再假定脱盐系统运行电压为 101.9V,重复上述计算。在此不再重复,现将计算结果汇总于表 7-6。

表 7-6 等电压操作计算结果汇总表

级 数	工艺参数	第一次计算 (假定电压 98.42V)	第二次计算 (假定电压 101.9V)
1	极限电流(A)	14.23	14.23
	操作电流(A)	10.76	11.21
	出口浓度(mg/L)	770.6	751.87
2	极限电流(A)	9.16	8.94
	操作电流(A)	7.63	7.71
	出口浓度(mg/L)	451.3	429.2
3	极限电流(A)	5.48	5.23
	操作电流(A)	5.04	4.80
	出口浓度(mg/L)	240.4	228.3
	操作电压(V)	101.9	101.1

从表中看出,第二次计算假定的运行电压与计算值吻合,第二次计算出的各级工艺参数即实际运行参数。与上例不等电压运行相比,脱盐率略有下降,但仍能满足设计指标。上例工程设计,最后选用此方案。

五、同例按一级多段脱盐工艺参数的计算

假定各段流速相同,则每段的组装膜对数应为:

$$N = \frac{Q}{iWv} = \frac{12}{0.34 \times 0.0009 \times 0.055 \times 3600} = 198$$

最后一段的脱盐率为

$$\varepsilon = 0.73e^{-0.0653v} \times 0.92 = 0.47$$

则最后一段入口浓度为

$$C_{di} = \frac{250}{(1 - 0.47)} = 471.6(\text{mg/L})$$

最后段运行电流为

$$I = \frac{(471.6 - 250) \times 12 \times 26.8}{198 \times 70.84 \times 0.95} = 5.35(\text{A})$$

同一级各段运行电流相等,并选用最后一段的电流,则脱盐系统所需总膜对数为:

$$N = \frac{(1220.97 - 250) \times 12 \times 26.8}{0.95 \times 70.84 \times 5.35} = 867.3$$

所需段数 = $867.3 / 198 = 4.38$ 段,取 5 段。

脱盐系统总压降 $\Delta P = 0.225\text{MPa}$ 。

从上述计算不难看出,此脱盐方式不仅水流压降大,而且所需总脱盐对数多,显然是不合理的组装形式。

关于循环脱盐和部分循环脱盐形式计算基本相同,不再复述。

六、应用现场实测数据与设计计算值的比较

按本设计例投建的电渗析脱盐装置已投入运行,以下给出现场安装调试中的实测数据,

并以此与计算数据进行比较,以验证设计计算值的可靠程度。

现场运行中有如下几点不同于设计条件:

- (1)原水浓度略高于原设计依据,达 1237mg/L。
- (2)水温低于设计依据,仅 12℃。
- (3)调试产水量 15m³/h,目的是观察装置所具有的生产潜力,以保证装置在长期运行性能下降后,仍能满足设计生产能力。

1. 设计计算式验证

现场运行中各工艺参数实测值与计算值列于表 7-7。由表可知,电渗析主要工艺参数的计算值与实测值之间的误差在 5%以内,说明上述各计算式用于此水型是完全可行的。

表 7-7 现场运行实测工艺参数与计算工艺参数值比较*

进口浓度 (mg/L)	极限电流 I_{lim} (A)			水流压降(MPa)			膜堆电压(V)			脱盐率(%)		
	计算**	实测	误差	计算**	实测	误差	计算**	实测	误差	计算**	实测	误差
439	4.7	4.4	4.5	0.045	0.047	4.4	115.7	109	5.7	47.0	46.2	1.7
600	6.4	6.5	1.6	0.045	0.047	4.4	121.1	112.7	1.3	47.0	47.0	0
732	8.3	8.35	0.6	0.045	0.047	4.4	126.3	126.5	0.2	47.0	47.5	1.0
964	10.14	10.0	1.4	0.045	0.047	4.4	130.6	136.5	4.5	47.0	47.9	1.9

* 流量均为 12m³/h;
** 温度校正后数据。

2. 等电压运行时各工艺参数实测值与计算值的比较

三级一次连续式脱盐按等电压操作时各工艺参数实测值与计算值列于表 7-8,由表不难看出,三级一次脱盐流程其主要工艺参数的实测值与计算值吻合,说明上例设计计算是成功的。

表 7-8 等电压运行实测工艺参数与计算值比较表

级		流量 (m³/h)	进口压力 (MPa)	操作电流 (A)	操作电压 (V)	进口浓度 (mg/L)	出口浓度 (mg/L)	脱盐率 (%)
第 1 级	实测值	15	0.155	12.4	108	1237	800	35.3
	计算值*	15	0.163	12.05	112	1237	809	34.5
	误差(%)		4.9	0.8	3.7			2.3
第 2 级	实测值	15	0.155	9.5	108	800	464	42.0
	计算值*	15	0.168	9.8	112	809	461	43.0
	误差(%)		4.9	3.1	3.7			2.4
第 3 级	实测值	15	0.155	5.6	108	464	261	43.8
	计算值*	15	0.168	5.7	112	461	259	43.8
	误差(%)		4.9	1.3	3.7			0

* 温度校正后数值。

3. 另一个工程设计计算现场验证

- (1)设计依据
产水量:15m³/h; .
原水含盐量 788.5mg/L;
水温:16℃;

水型:碳酸氢盐型;
成品水水质:190—160mg/L(脱盐率 75%—80%);
其他设计依据与上例同。

(2)原水水质
原水水质分析见表 7-9。

表 7-9 原水水质分析表

离子组分	Na ⁺ (K ⁺)	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
含量(mg/L)	52.4	105.0	48.01	160	415.8	7.28
当量百分比(%)	19.8	45.74	34.4	39.3	59.4	1.3

(3)电渗析主要工艺参数计算值与实测值
主要工艺参数的计算值与实测值对比见表 7-10。

表 7-10 主要工艺参数实测值与计算值比较表

进口浓度(mg/L)	极限电流(A)			操作电压(V)			脱盐率(%)		
	计算	实测	误差(%)	计算	实测	误差(%)	计算	实测	误差
788.5	6.79	7.05	1.1	117.9	117.5	0.3	45.5	43.0	5.4
658.9	5.80	5.60	3.6	114.6	112.1	2.2	45.5	42.9	5.7

(4)三级连续式脱盐时运行参数与计算结果比较

运行中采用两个电压等级供电,第 1 级单独供电,第 2,3 级等电压运行,第 1 级操作电流取 $I=0.85(I_{lim})_1$,第 2,3 级操作电流取 $I=0.9(I_{lim})_3$ 。运行实测值和计算值列于表 7-11。

表 7-11 运行实测值与计算值的比较表

级	第 1 级			第 2 级			第 3 级		
	实测值	计算值	误差(%)	实测值	计算值	误差(%)	实测值	计算值	误差(%)
操作电流(A)	5.9	5.92	0.3	4.30	3.92	9.7	2.50	2.41	3.8
电 压(V)	112	118	5.0	105	109	3.6	105	101	4.0
脱 盐 率(%)	35.2	36.5	3.6	41.6	42.2	1.4	39.7	40.8	2.7

以上两个现场调试数据表明,前述设计程序及计算方法是可行的。但设计中必须注意,不同水型的计算式常数及指数项各不相同,且需作温度校正,否则设计值与实测值将会造成较大的误差。

参 考 文 献

[1] Mason, E. A. , & Kirkham, 1959, Design of electrodialysis equipment, *Chem. Eng. Prog. Symposium Series*, 55(24):173—189.

[2] McRde, W. A. , 1978, Status of fresh water from the sea by high temperature electrodialysis, 6th Inter. Symp. on Fresh Water from the Sea, 3:101—106.

[3] Wilson, J. R. , 1960, Demineralization by Electrodialysis, Butterworths, Scientific Publication, London.

[4] 石 松, 1964, 防止电渗析海水淡化器内部产生沉淀的研究, 海军医学研究所论文汇编:233—237.

[5] 宋序彤等, 1981, 应用电导率测定天然水含盐量的研究, 水处理技术 7(增刊):68—70.

[6] 宋序彤、陈 光, 1982, 不同水质水温对电渗析极限电流影响的研究, 水处理技术, 8(3):13—26.

[7] 薛德明, 黄奕普, 1983, 不同电解质溶液中离子交换膜电渗析极化行为的研究, 膜分离科学和技术, (3):47—64.

[8] 井出哲夫, 水处理工学, 技报堂出版株式会社, 昭和 51 年 6 月, 541—544.

第八章 电渗析脱盐场地

第一节 原水的利用

电渗析装置产水量的设计与系统所用总原水量的设计是系统设计中首先要确定的问题。任何一个系统设计都希望获得最高的原水回收率,以期充分利用水源,减少设备投资,降低总制水成本。然而,原水的利用程度受原水组分、预处理系统与操作运行条件等多种因素的限制,以下分别讨论这几方面的问题。

一、设计水量

1. 电渗析装置产水量

电渗析装置的产水量由下式确定:

$$Q_p = r_1 r_2 r_3 Q'_p \tag{8-1}$$

式中, Q_p ——电渗析设计产水量(m^3/h);

Q'_p ——用水高峰期的电渗析平均产水量(m^3/h);

r_1 ——安全稳定运行系数,取 $r_1=1.1-1.3$;

r_2 ——温度系数,采用表 8-1 的经验数据;

r_3 ——自用水量,包括膜堆清洗、倒极、泄漏等用水,取 $r_3=1.05$ 。

表 8-1 温度系数经验数据(设 20℃ 时 $r_2 = 1$)

温度(℃) 20℃的 脱盐率(%)	5	10	15	20	25	30	35	40
51.5	1.36	1.2	1.08	1	0.90	0.84	0.77	0.71
59	1.23	1.14	1.06	1	0.94	0.87	0.80	0.75
83	1.13	1.08	1.04	1	0.97	0.93	0.90	0.87
93	1.08	1.05	1.03	1	0.98	0.97	0.95	0.94

除非采用部分连续循环式系统设计以外,对于一个较佳的固定系统设计,电渗析装置产水量的调节能力是不大的。一般可限定 $\frac{Q'_p}{Q_p} \leq 1.25$, 否则难于保证出水水质。对于用水量波动大的现场,应考虑设计备用系列或备用台。如饮料行业,用水高峰期持续时间较长,应直接以高峰期用水量进行电渗析产水量的设计。

2. 预处理水量

原水需经一级或多级预处理才能进入电渗析器。预处理水量的设计可按下式确定:

$$Q_0 = (Q_p + Q_c + Q_e) \times \alpha \quad (8-2)$$

式中, Q_0 ——总预处理水量(m^3/h);

Q_p ——电渗析产水量(m^3/h);

Q_c ——电渗析浓水排放量(m^3/h);

Q_e ——电渗析极水排放量(m^3/h);

α ——预处理设备自用水量系数,一般取 $\alpha = 1.05 \sim 1.10$ 。

极水的排放量与极水组分、极框设计和运行条件有关,一般可取淡水产量的 5%—20%。

3. 原水回收率

电渗析装置的原水回收率若从预处理水量进行计算应该更为合适。由于预处理自用水量相差较大,习惯上常以进入电渗析器的各路水量为依据进行计算,原水回收率 K 可写成:

$$K = \frac{Q_p}{Q_p + Q_c + Q_e} \times 100\% \quad (8-3)$$

二、浓水排放量

脱盐用电渗析器浓、淡水隔板的设计相同,也就是说在电渗析器中浓水与淡水的流量相等。若将浓水全部排放,则原水回收率仅为 40% 左右。提高原水回收率的关键是减少浓水排放量。

在工程设计上通常采用浓水部分循环的方式来减少浓水排放量。一种方式是将浓水出水部分返回浓水池,部分作高浓度废水排放,运行时维持浓水池浓度基本不变,浓水排出量恒定,补充到浓水池中经预处理的原水量与浓水排放量相等。采用这种方式时,极水通常为一个独立的系统,并对极水采用酸化等措施。另一种方式是浓水部分循环,但不直接排放浓水废水,而是将浓水废水部分返回浓水池,部分返回极水池,用浓水作极水,最后以极水废水排放。采用这种方式时极室多采用较高的流速,若极水排放量不够,仍需从极水池排出少量浓水,典型的浓水循环系统见图 8-1。

如图 8-1 所示,浓水池中的浓度 C 由下式计算:

$$C = \frac{(Q_1 \varepsilon + Q_2 + Q_3) C_0}{Q_2 + Q_3} \quad (8-4)$$

式中, C ——浓水池浓度(mg/L);

C_0 ——原水浓度(mg/L);

Q ——电渗析淡水系统或浓水系统流量(m^3/h);

ε ——电渗析脱盐率;

Q_1 ——浓水循环量(m^3/h);

Q_2 ——极水排放量(m^3/h);

Q_3 ——多余浓水排放量(m^3/h)。

显然

$$Q = Q_1 + Q_2 + Q_3$$

$$Q_2 + Q_3 = Q - Q_1$$

$Q_2 + Q_3$ ——浓水总排放量, Q_3 有时可取为 0。

若定义浓缩倍率 $B = \frac{C_c}{C_0}$

式中, C_c 为浓水出水浓度 (mg/L); C_0 为原水浓度 (mg/L)。

则:

$$B = 1 + \frac{Q_e}{Q_2 + Q_3} \quad (8-5)$$

式 8-5 表明, 提高浓缩倍率, 也就是提高原水利用率的关键在于减少浓水排放量。

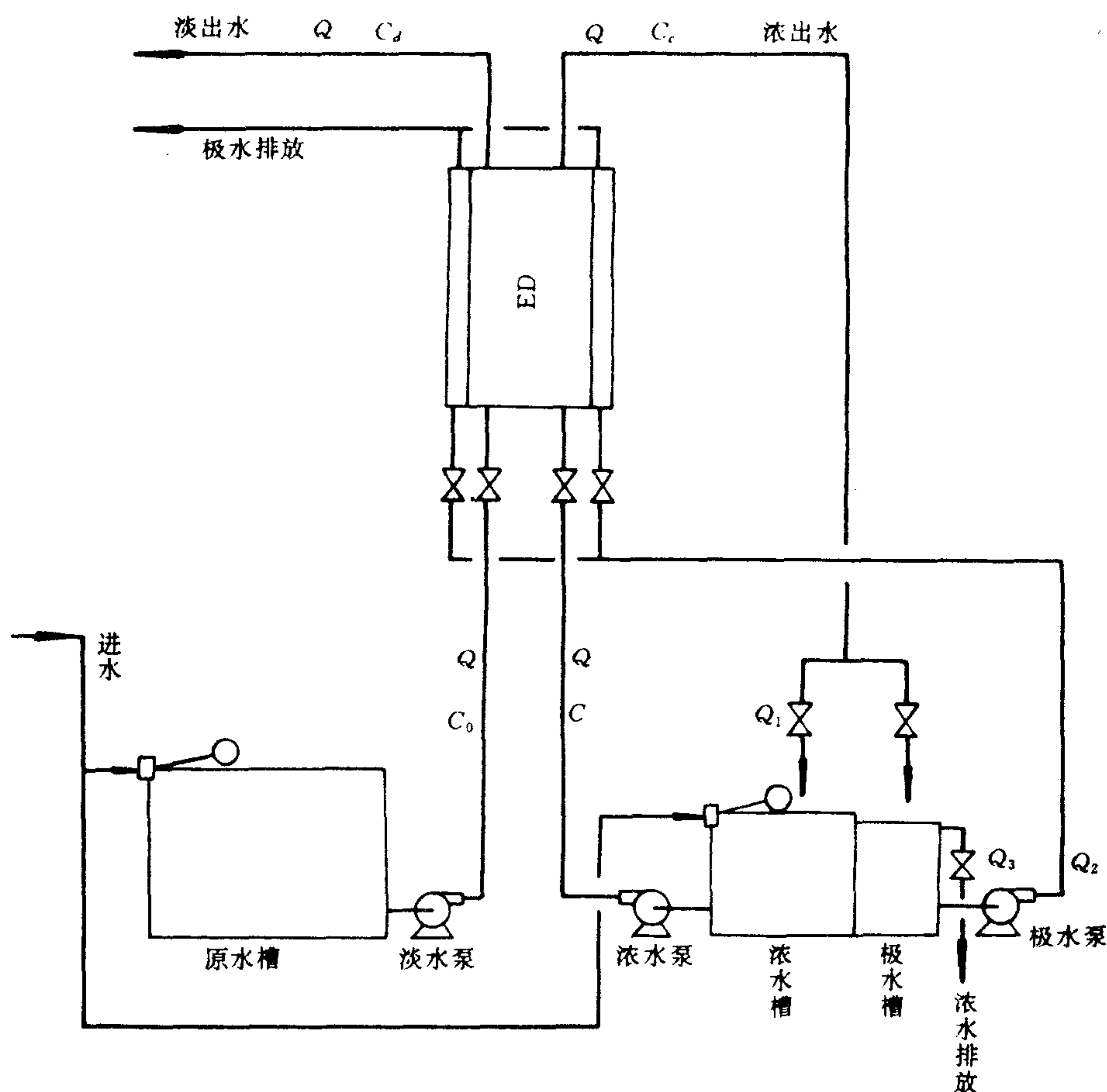


图 8-1 浓水部分循环系统示意图

浓水排放量由电渗析浓水系统所允许的最高浓度所限定。天然水中的 Ca^{2+} , HCO_3^- 在电渗析过程得到进一步的浓缩, 达到一定的浓度会在离子交换膜面产生沉淀结垢。一般用兰格利尔饱和指数 (Langelier Saturation Index, LSI) 作为浓水浓度的控制指标。LSI 是水溶液实测 pH 与水中所存在离子与固体碳酸钙平衡时计算 pH_s 之差。即

$$\text{LSI} = \text{pH} - \text{pH}_s$$

$$\text{pH}_s = \text{pCa} + \text{pAlk} + C$$

计算平衡时 pH_s 值, 要考虑以下四个因素:

(1) 钙的含量, Ca^{2+} 以 CaCO_3 计; (2) M 碱度, 即甲基橙碱度, 或称全碱度, HCO_3^- 以 CaCO_3 计; (3) 总离子强度, 以可溶盐总浓度代替; (4) 温度。上述各浓度单位都用 mg/L , 常数 C 是指在可溶盐总浓度和温度确定下才是常数。

图 8-2 为兰格利尔饱和指数计算图。实用时 pH 各项不用计算, 给定水质, 只要从图上查找就可以了。参考图中的实例, 就能掌握应用方法。

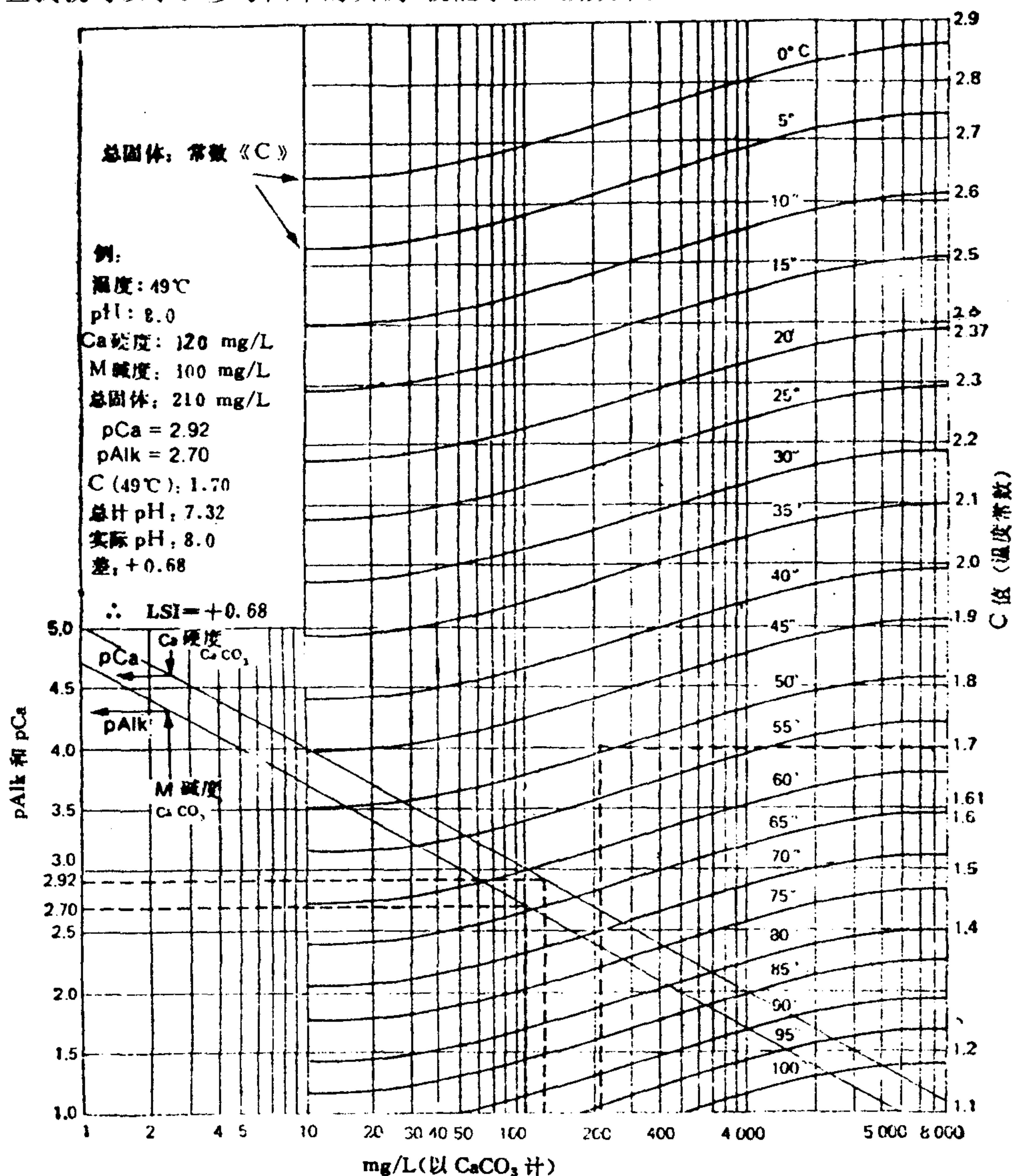


图 8-2 兰格利尔饱和指数计算图

(50mg/L CaCO_3 相当于 1meq/L CaCO_3)

若 LSI 为正值, 则水溶液为结垢型的; LSI 为负值, 表明水溶液不结垢或有腐蚀倾向。常规电渗析系统, 浓水 LSI 不大于 0。EDR 系统^① LSI 可允许高达 2.2。在电渗析系统中, 可通

① 频繁倒极电渗析 (Electrodialysis Reversal)。

过降低脱盐率或增加浓水排放量来减小 LSI。在预处理中除去 Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- 或向浓水系统加入化学药品,如防垢剂和酸等,也可以降低 LSI。

处理高硬度高硫酸根型的天然水时,要十分注意控制 CaSO_4 的沉淀。 CaSO_4 的溶解度受 pH 的影响极小,难以酸洗去除。一般应控制浓水中的 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 的浓度,使其低于溶度积。在预处理步骤中首先去除部分 Ca^{2+} 或在浓水流中添加六偏磷酸钠可以在较小的浓水排放量下保证膜堆不结垢。六偏磷酸钠可使 CaSO_4 暂时成为稳定的胶状体,具体地说,可使 CaSO_4 的溶度积由 $K_{sp} \leq 1.9 \times 10^{-4}$ 提高到 $K_{sp} = 10 \times 10^{-4}$ 。六偏磷酸钠的加入量通常为 5—10mg/L。

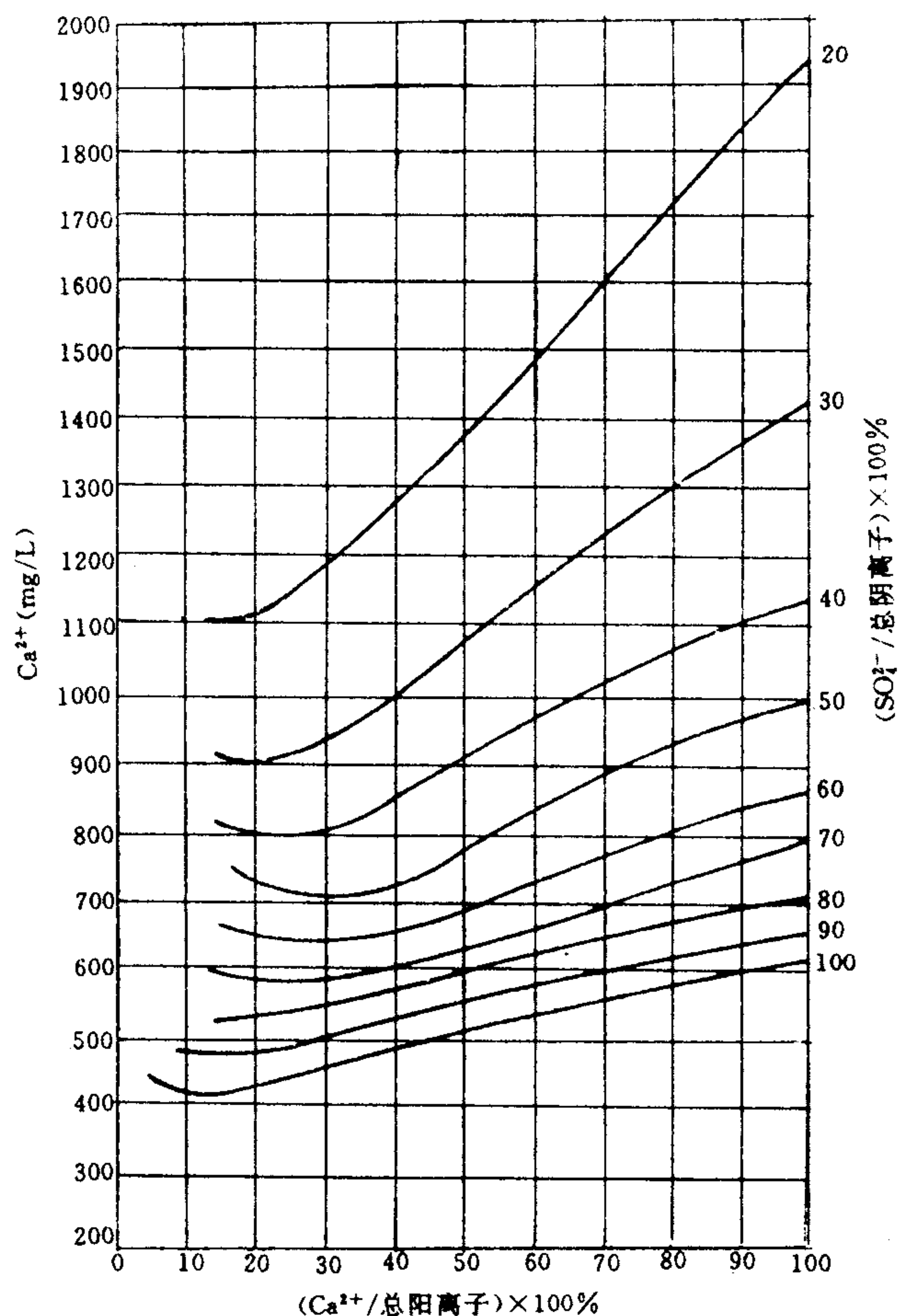


图 8-3 硫酸钙溶解度曲线图

图 8-3 为 CaSO_4 溶解度曲线图,利用该图可计算给定水溶液的 CaSO_4 饱和的百分数。可由 Ca^{2+} (meq/L) 占总阳离子的百分数和 SO_4^{2-} (meq/L) 占总阴离子的百分数算出 Ca^{2+} 的饱和度 (mg/L)。 CaSO_4 饱和百分数按下式计算:

$$\text{CaSO}_4 \text{ 饱和度} = \frac{\text{Ca}^{2+} \text{ 实际浓度 (mg/L)}}{\text{Ca}^{2+} \text{ 饱和浓度 (mg/L)}} \times 100\% \quad (8-6)$$

单向电渗析系统浓水中 CaSO_4 的饱和度要远离于 100%，在短期倒极的电渗析系统中，可接近 100%。在 EDR 系统中，于浓水中不加化学药品， CaSO_4 饱和值设计的上限为 175%，于添加化学药剂的情况下， CaSO_4 饱和值的设计上限可达到 300%^[1]。在 EDR 中试现场试验中，在加 15mg/L 的六偏磷酸钠的情况下， CaSO_4 的饱和百分数达 400%也能稳定地运行^[2]。

三、极 水

在天然水电渗析脱盐过程中，极水的组分不同，所选用的电极材料也应不同，这在第六章中已做了叙述。极水流速的选取应考虑能利于冲出电极反应的产物，并保持极水压力与浓、淡水压力相平衡。极水流速一般选取在 20—40cm/s，在海水或高硬苦咸水淡化中，若极水不加酸化措施，甚至可用到 50cm/s 以上。极水在极框中的流动同样要求有较好的水力学条件，使阴极沉淀物不易附着在极框内。使用板状电极时，常增设湍流促进器。减小极框的厚度或减少极水的排放量都可以节约极水，提高原水回收率。

极水的选用常见有以下三种方式：

(1) 原水作极水

在天然水电渗析脱盐中这种方式较少采用。若采用这种方式，则预处理水量大，原水回收率低，仅在原水水源丰富且原水为高硬、高硫酸根水型时采用。海水淡化、海水浓缩制盐时，电渗析极水多选用原海水。

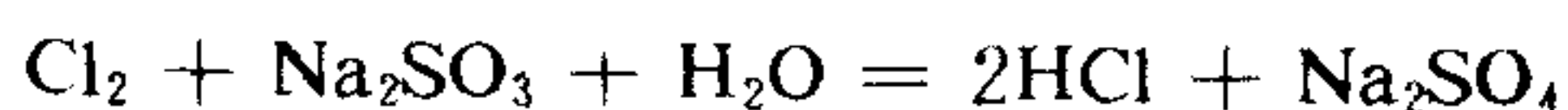
(2) 浓水作极水

这是天然水脱盐中通常极水选用的方式(见图 8-1)。

(3) 人工配制极水

这种方式仅用于极水排放量不大的小型电渗析装置，且极水作为一个独立的系统循环应用，定期排出部分极水废水并补充新配制的极水。天然水电渗析脱盐一般不采用这种方式。电渗析用作化工料液的分离时，由于料液的昂贵性，用原料液作极水不经济时可采用这种方式；于室内按装的电渗析器，为了防止排出对人有害的氯气，也可采用这种方法；有时为防止阴极沉淀又节约极水或适应电极材料对极水的要求也可采用这种方式。人工配制极水可采用 NaHCO_3 、亚硝酸盐、硝酸盐或某些还原性电解质。阳极水和阴极水也可采用不同的电解质体系。

在坑道或船上安装的电渗析器，以天然原水或浓水作极水时，为了防止阳极反应产生的氯气对人体的损害和对仪表的腐蚀作用，可向阳极水中加入 Na_2SO_3 或 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 等还原性物质以消除氯气：



也可以将极水出水经过活性炭吸附器以去除 Cl_2 ：



采用阴极水单独循环的方式，常向极水中加入 HCl 或 H_2SO_4 ，调至 pH 为 2 左右，以防止阴极室产生沉淀结垢，并能减少极水的流量。如日本鹿岛南共同火力发电厂建造的电渗析装置采用浓水分级循环系统，为降低浓、淡水系统浓度差，将原水直接送至第二级的浓水循环池，第二级电渗析的部分浓水补充到第一级的浓水循环池中，并从此池中排出部分浓水进入极水循环池作极水补充水，向第二级浓水循环池和极水循环池加入 H_2SO_4 调节 pH 并向

极水加入少量还原剂以还原产生的氯气。废水从极水循环池排走。整个系统原水的回收率为 90%—95%。

将阳极水排向浓水池,利用低 pH 的极水来调节浓水的 pH 是不可取的。这样虽然可以降低浓水的 pH,部分控制浓水室沉淀的生成,增加原水回收率,但对离子交换膜会产生不利的影响。在以 Cl^- 为主要阴离子的极水中,阳极反应产物主要为 Cl_2 与少量的 O_2 、 HClO 、 HCl 等。其中大部分 Cl_2 溶解于水,尚有少量的 Cl_2 呈游离状态。所存在的这些强氧化剂会对离子交换膜产生氧化腐蚀作用,加速膜的老化与性能的降低,缩短离子交换膜的使用寿命。

电渗析阳极排出的 O_2 与阴极排出的 H_2 积累到一定的浓度,遇明火即可爆炸,加之考虑 Cl_2 的有害影响,电渗析装置安装车间在设计上应保证其具有良好的通风条件,中、大型场地应安装排气设备,电渗析极水出口可置于室外,或将极水废水进行中和处理或采用废气吸收措施。

第二节 电渗析进水水质指标及预处理系统

一、电渗析进水水质指标

天然水中含有各类杂质,须经预处理才能作为电渗析器的进水分配到电渗析器的各水流系统中去。我国在电渗析脱盐工程应用初期,曾以自来水的指标作为电渗析器的进水指标,个别场点甚至不加预处理而直接以原水进入电渗析器。这样,电渗析装置水流阻力上升,电学参数不稳,脱盐率下降,拆洗周期短等应用障碍时有发生。在 70 年代中期,在分析现场经验教训的基础上,大力强调原水预处理的重要性,完善预处理流程,并提出了高于自来水的一些水质指标,这是我国电渗析脱盐工程在推广应用过程中的一个明显的技术进步。此后,我国电渗析脱盐技术进入稳定的应用时代。

电渗析器进水水质指标:

- | | |
|-----------|--|
| (1)水温 | 5—40℃ |
| (2)耗氧量 | <3mg/L(KMnO_4 法) |
| (3)游离氯 | <0.2mg/L |
| (4)铁 | <0.3mg/L |
| (5)锰 | <0.1mg/L |
| (6)浊度 | <3mg/L(1.5—2.0mm 隔板 ED)
<0.3mg/L(0.5—0.9mm 隔板 ED) |
| (7)淤塞密度指数 | $\text{SDI}<3-5$ (ED)
$\text{SDI}<7$ (EDR) |

下面对所提出的这些水质指标分别进行讨论。

1. 水温

进水温度限定在 5—40℃,是由国产离子交换膜的性能所决定的。目前国内在水处理中通用苯乙烯系异相膜。阳膜可耐较高的温度,能在 50—60℃ 下长期应用。但阴膜耐温性能差,在 45℃ 以上长期应用会加速降解与老化,使膜性能下降,使用寿命缩短。采用较高电流密度的多级电渗析脱盐装置,电渗析装置的进、口水温可相差 5℃ 左右。还必须明确:电渗

析器的出口水温不得高于 45℃,应从控制进口水温来控制出口水温的上限。温度低,则膜和溶液的电导率降低,膜堆电阻升高,极限电流下降,脱盐率下降,所以电渗析也不希望于较低的温度下运行,限定最低的进水温度以 5℃为宜。就电渗析的其他部件来说,是可以允许在大于 45℃下运行的。另外,国外电渗析脱盐中所提出的水温指标也大都在 5—45℃范围内。

2. 浊度

浊度表征水的浑浊程度,它间接地定量表示出水中所含机械杂质的多少。产生浊度的物质可能是无机物,也可能是有机物,通常为二者兼有之。这些物质可能处于悬浮状态也可能呈胶体存在。在进入电渗析器以后,可能阻塞隔板布水槽区,引起层间配水不均;可能滞留在狭窄的隔室内部,引起水流压降上升;也可能附着在离子交换膜膜面,引起膜的污染。因此,进水浊度的指标首先引起了人们的注意。在电渗析初期应用时,电渗析器隔板厚度为 2mm 左右,以自来水的浊度指标 5mg/L 作为电渗析进水指标,常发现膜堆有堵塞现象。至 70 年代中期,0.9mm 和 0.5mm 隔板电渗析器投入应用,采用较低的浊度指标仍能保持电渗析器的运行。在实践中逐渐形成了比较统一的认识,提出了对于厚、薄隔板不同的浊度指标要求,对于网状隔板电渗析器,隔板厚度 1.5—2.0mm 要求浊度小于 3mg/L,隔板厚度在 0.5—0.9mm 要求浊度小于 0.3mg/L,可以满足进水浊度指标的要求。冲格式隔板电渗析器,国内也有少量生产与应用,它对浊度要求较低,1mm 冲模式隔板电渗析器在浊度不大于 3mg/L 时,就能满足进水要求。

对于国外电渗析应用现场所提出的浊度指标,不能孤立地来看,要分析其所用电渗析器的类型。综合起来,日本以及欧洲许多国家生产或应用网式隔板电渗析器的厂家或场地,提出的浊度指标多在 0.1—1mg/L。美国、前苏联等应用冲格式隔板电渗析器的场地,浊度指标多在 2—5mg/L。

3. 耗氧量

耗氧量是指在规定的条件下,用氧化剂处理水样时,氧化 1 升水中溶解的有机物和悬浮物所消耗的相当氧的量。耗氧量主要表示水中有机物的含量。天然水中通常都含有一些有机物,尤其是地表水含量较多。这些有机物大都处于胶体状态。受污染的地表水中含有多种类型的大分子有机物。这些带负电荷的胶体和大分子的阴离子能够与阴离子交换膜进行交换并吸附于阴膜表面,也会进入膜的微孔结构中,降低膜的交换容量。这些阴性微颗粒也会与溶液中的 Ca^{2+} , Fe^{2+} 等离子结合,在膜面上形成沉积,增加了附加电阻。水中的细菌、微生物也是污染物质,往往带有负电荷,在阴膜上产生沉积,形成粘液层,并在电渗析器内繁殖,使水流阻力和膜电阻增加,影响电渗析的运行稳定性和效率。所有这些现象一般称之为膜的污染。因此必须将这些物质在预处理步骤中给予部分去除或杀灭。

天然水中的这些有机物通常用耗氧量来表示。测定方法不同,则耗氧量数据相差较大。我国通常用高锰酸钾煮沸法来测定耗氧量,日本则常用重铬酸钾氧化值 COD_Cr 来表示耗氧量。该指标各国提出的数据相差较大。我国提出的耗氧量小于 3mg/L(KMnO_4)的指标同我国提出的离子交换树脂设备的进水耗氧量指标相一致。

4. 淤塞密度指数

淤塞密度指数 SDI 是国内近年来才提出作为电渗析器进水指标的,它表征水中胶体物

和悬浮物含量的多少。与浊度相比,它是从不同的角度来表示水质,但是 SDI 要比浊度准确、可靠得多。浊度仪的工作原理是用光敏法或比色法来确定水中微粒的含量,对于不感光的一些胶体微粒就测不出来。SDI 是测定在标准压力和标准时间间隔内,一定体积水样通过一特定微孔膜滤器的阻塞率。微孔滤膜的孔径为 $0.45\mu\text{m}$,凡大于 $0.45\mu\text{m}$ 的胶体、细菌与其他微粒皆截留在膜面上,所示数据重现性好,并有可靠的可比性。

使用淤塞密度指数测定仪(也称污染指数测定仪)来测定 SDI,图 8-4 即为该测定仪工作原理示意图。承压罐内采用孔径 $0.45\mu\text{m}$ 直径 47mm 的微孔滤膜。在测试系统中通入氮气,保持在恒压 0.21MPa 下过滤原水,记下初始滤出 500ml 所需时间 t_0 ,保持继续滤水,待 10min (含 t_0)以后,再继续滤出 500ml 水样的时间为 t_{10} ,

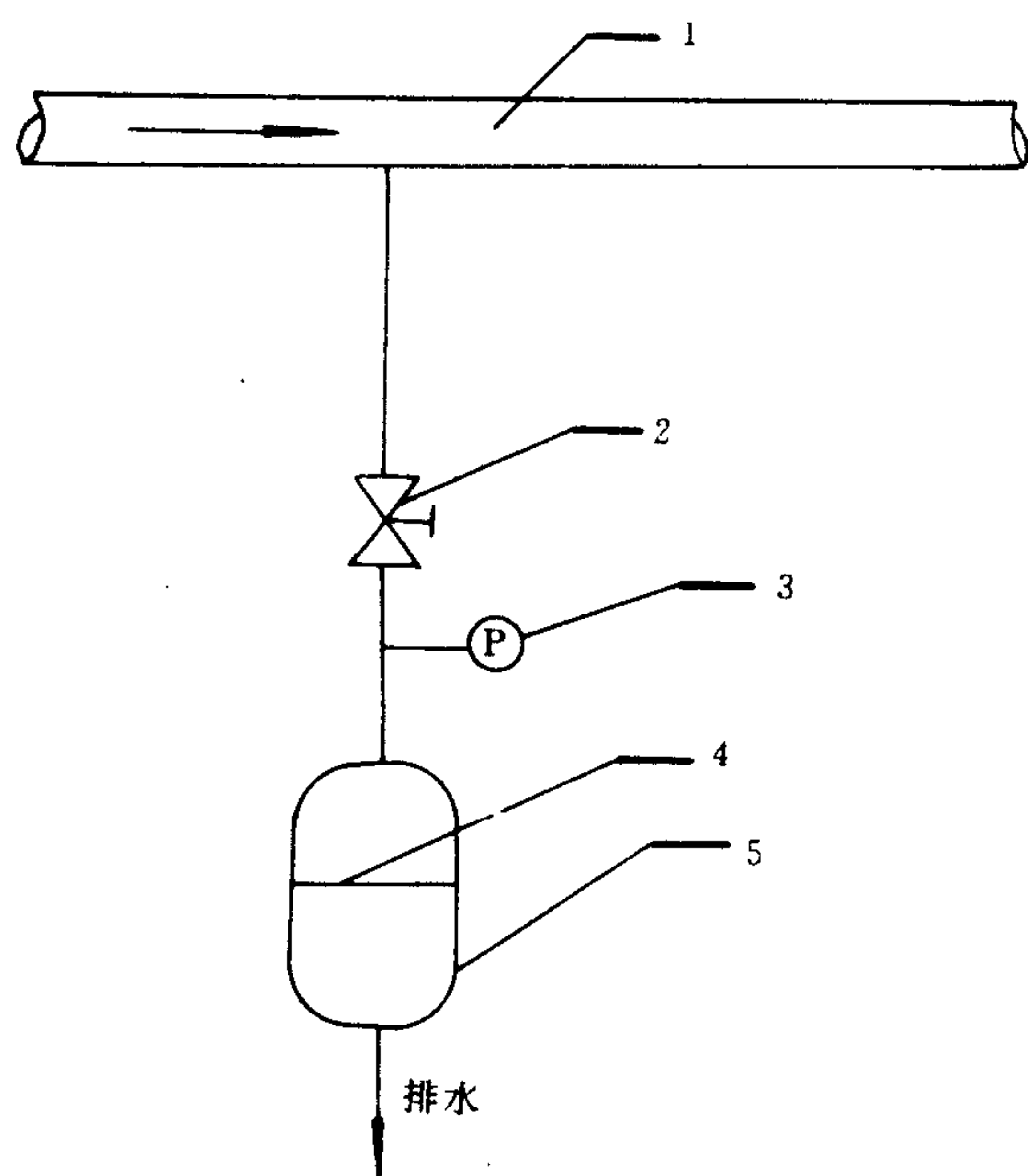


图 8-4 淤塞密度指数测定仪原理

1. 进水管;2. 球阀;3. 压力表;
4. 微孔滤膜;5. 承压罐

用下式计算 SDI:

$$\text{SDI} = \left(1 - \frac{t_0}{t_{10}}\right) \times \frac{100}{10} \quad (8-7)$$

我国提出的电渗析进水 SDI 的数据和美国 Ionics 公司提出的数据基本一致。Ionics 公司提出:对于 ED,SDI 为 3—5;对于 EDR,SDI<7。

5. 游离氯

应用地表水作原水时,必须采用氯化措施。所谓氯化是指在预处理过程中向原水加入氯气或含氯化合物,以生成次氯酸或次氯酸根离子,抑制细菌或微生物的生长,并有氧化有机物促进凝聚或减弱水气味的作用。

当浊度达到电渗析的进水指标后,电渗析也未必能正常运行。细菌在膜面上的孳长仍会引起水流阻力与电阻的增加。如在北京某电厂进行的电渗析试验,进水浊度为 0.3—0.4mg/L时,仍发现水流阻力上升,电渗析脱盐率下降,分析认为是由于铁细菌所致,用加氯杀菌的方法解决了这一问题。

再如上海石油化工二厂电渗析装置^[3],由于使用河水作原水,既是将原水浊度由 3—5mg/L 降到 1mg/L 以下,电渗析的运行周期也只不过 2—3 个月的时间。膜面垢层取样分析结果表明(见表 8-2),粘附在膜面上垢层的主要成分是有机物,无机盐类所占比例较小。原水经过电渗析器时,有 30%的异养菌粘附在膜面上,形成微生物粘泥层。这种微生物粘泥电阻高,粘性大,能粘附水中含有的悬浮物,两者相互作用的结果,加快了粘泥层的增长,导致隔室过水截面减小,水流阻力增加,使装置产水量逐渐降低。该装置在未采用氯化杀菌措施前,电渗析器的运行流量降低速度竟达到 5—10t/d,装置不能正常运行。

粘泥层形成速度与原水中细菌含量和浊度有关。细菌含量越多,浊度越高,粘泥层增长速度也就越快。为防止粘泥层的生长,该厂在原水预处理系统中增设了氯化杀菌装置,杀菌剂的投加量按预处理出水余氯控制,当出水余氯浓度在 0.05—0.1mg/L 时,可使水中异养菌总数小于 100 个/ml(见表 8-3)。氯化杀菌与其他清洗措施相结合,保证了装置的稳定运行。

表 8-2 电渗析膜面垢层成分及进出水中细菌分析数据

膜 面 垢 样				水样中异养菌总数(个/ml)		
酸不溶物 (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	总硬度(CaCO ₃ 计) (%)	灼烧减重*(%)		进水	浓水
			450 C	900 C		
17.95	9.43	5.70	48.17	2.56	1320	1190
					840	

*灼烧减重计算以干垢为基准,第二次又以第一次失重后的垢样为基准。

表 8-3 杀菌前后原水细菌含量

项目	异养菌总数(个/ml)	浊度(mg/L)
杀菌前	10 ⁵	1.2
杀菌后	10 ²	0.6

虽然在预处理水中游离氯含量越高杀菌效果越好,但也不能太高,否则会影响离子交换膜的使用寿命。上海闸北电厂所采用的电渗析工艺流程中,于预处理过程中加液氯杀菌^[4],在两年半的运行周期中,前半期控制电渗析器进水游离氯为 0.3mg/L,后改为游离氯为 0.05mg/L,膜性能分析结果(见表 8-4),阴膜的交换容量下降 40%左右,阳膜的交换容量下降 12.5%,并且膜的面电阻有所上升,机械强度也有所下降,设备脱盐率也随之降低。分析认为,这与游离氯浓度有关,控制 0.3mg/L 似太高。游离氯对离子交换膜具有较强的氧化性,加速了膜的老化。

根据多年的试验,目前我国提出电渗析进水水质游离氯含量<0.2mg/L。电渗析处理地表水时一般都应采用氯化措施,预处理出水游离氯可维持在 0.1—0.5mg/L,在进入电渗析器前,若游离氯含量>0.2mg/L,可采用添加 Na₂SO₃ 或以活性炭过滤的方法予以部分去除,确保进水游离氯<0.2mg/L。

表 8-4 异相离子交换膜使用过程中性能变化数据

		面电阻 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)		选择透过度 (%)		水分 (%)		交换容量 (meq/g 干膜)	
		I	II	I	II	I	II	I	II
阳膜	新膜	5.8	6.5	95.7	93.1	47.2	45.3	2.91	2.97
	用过的膜	6.54	7.7	96.9	89.6	50.0	50.8	2.8	2.6
阴膜	新膜	6.54	7.7	92.3	86.7	38.1	35.5	1.73	1.74
	用过的膜	11.5	11.2	94.9	84.3	36.6	29.0	1.56	1.03

* (1) 电渗析装置于 1980 年 12 月运行, I 为 1982 年 7 月取样分析数据; II 为 1983 年 7 月取样分析数据;

(2) 以上数据由上海合成树脂研究所测定。

6. 铁、锰含量

进水中铁、锰离子的含量过高,会引起阳膜中毒、阴膜污染与膜面上产生沉积物等许多障碍,使电渗析设备的应用效率降低。铁、锰离子在膜中的迁移数相当低,又与阳膜的交换基团吸引得很牢固,一旦以静电吸引住,便难以电迁移和洗脱下来,使交换基失效,引起阳膜“中毒”。而有机铁和络合铁离子带有负电荷,能附着在阴膜面上或进入阴膜的孔隙中,引起阴膜污染。锰离子的情况与铁相似,它对膜的影响比铁还甚。膜中毒和污染的结果,都使膜的交换容量降低,电阻增大。亚铁离子容易氧化成铁离子,铁离子与锰离子容易生成氢氧化物沉淀,在隔室水流因极化而产生中性紊乱的情况下,这些氢氧化物沉淀首先出现在阴膜面上。国内对使用过的阴膜进行分析:在 800℃ 下灼烧,过水膜片变为黄色粉末,含铁量为 1%;而周边密封的膜在同样温度下灼烧,为白色粉末,含铁量为 0.01%。

国外对电渗析进水含铁指标进行了许多研究。南非的试验指出:当原水含铁量为 0.2 mg/L 时,就能对阳膜产生明显的影响,但不影响电渗析装置的正常工作,铁可以通过酸洗部分去除,使电渗析装置基本上恢复到原来的效率。美国所进行的试验指出,电渗析在含铁量为 0.3mg/L 的原水下连续运行几千小时并无不利影响。含铁量为 1.0mg/L 或更高浓度时,在膜表面形成一层褐色粘泥层,最终影响电渗析正常工作。另一试验表明,原水含铁量为 0.8mg/L 时,膜面上生成粘泥层,膜电阻增加。综合国外资料,对电渗析进水铁、锰含量指标有两种提法:一是分开提出,铁含量为 0.3—0.5mg/L,锰是 0.05—0.3mg/L;另一种是把铁、锰总含量指标定为 0.05—0.5mg/L 之间。

我国电渗析装置多在含铁量为 0.3—0.5mg/L 下运行,一般没有明显问题。山西荫营煤矿电渗析装置在含铁量为 0.35—0.8mg/L 的原水中长期运行,对脱盐效果没有严重影响。我国提出的铁含量 $< 0.3\text{mg/L}$, 锰含量 $< 0.1\text{mg/L}$ 的电渗析进水指标,也与我国离子交换系统提出的进水指标基本一致。

此外,有的资料还提出了一些其他的进水指标。例如,认为油小于 1mg/L、硼不大于 1.3 mg/L、溴不大于 0.5mg/L,水中的 H_2S 应该全部去除。显然,这些指标主要是从电渗析制取饮用水提出的,在这方面我国研究很少,有待进一步研究讨论。

二、常见电渗析预处理系统

从前述电渗析器的进水指标来看,无论是天然水或自来水,一般都不能达到直接进入电

渗析器的要求,都要进行原水预处理。根据国内外部分电渗析制水场地的调查,预处理部分要占到工程投资费用的 18%—35%,有的场地其占地面积比电渗析部分还要大,这也足以说明了它的重要性。

1. 预处理方式的选取

原水预处理要除去水中的悬浮物、胶体物、溶解性有机物、铁、锰和部分可沉淀离子。视原水杂质含量不同,所选用的预处理方式是不同的。除去悬浮物和胶体,常用凝聚、沉淀、过滤的方法。仅除去细小的悬浮颗粒可直接采用精密过滤。国外报道,通过过滤和精密过滤(5—25 μm 滤器),原水浊度可以降到 1—0.1mg/L。除去部分硬度有热石灰法、冷石灰法、石灰-苏打法、离子交换法,也有在原水中添加隐蔽剂或加酸调节 pH 的方法。有资料报道,当浓水中 Ca^{2+} 的浓度达到 900mg/L 时,加入聚合磷酸盐,可阻止硫酸钙的沉淀。向浓水中加入 H_2SO_4 或 HCl ,调至 pH5.5—6.5 可以防止 CaCO_3 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的沉淀。除去铁、锰的方法也有好多种。除了离子交换法以外,其他方法几乎都包括氧化和沉淀,使溶解的铁、锰变为不溶性的铁、锰而析出。氯化可以杀灭各种微生物和细菌等,也可以将原水中的有机物氧化,有利于混凝。活性炭吸附可以除去原水中的胶体和有机物,也可以除去水中过多的游离氯。

我国提出的电渗析进水指标暂时不包括 H_2S 。有的场地表明 H_2S 会产生明显的运行障碍。美国谢斯塔基电渗析装置原运行中阴膜污染,效率不高,曾认为是细菌沾污所致,后分析表明,膜上的粘泥的主要成分是硫和铁,膜受污的原因找到以后,加强了除 H_2S 的措施,问题也就解决了。 H_2S 与其他形式的硫化物构成胶体, H_2S 又易氧化成单质硫而析出,污染膜面。可采用氧化或曝气氧化使其成为单质硫析出,再以过滤的方法去除。

预处理方式的选取不当或设备材质选用不合理,达不到预期的净化目的,国内外都有不少这方面的实例。

如美国韦伯斯特电渗析示范工厂,原水中含有较高的铁、锰和硬度,试验初期采用地下水→曝气→加 KMnO_4 →锰沸石过滤→电渗析系统,主要目的是除去铁、锰。由于滤池底部的排水帽遭到物理浸蚀,使锰沸石流失,当第三个滤池的水进入或反冲电渗析装置时,从工作滤池中带出的铁、锰胶体以及原水中没有除去的有机物进入电渗析器,造成隔室堵塞和阴膜污染,使膜堆电阻升高,设备拆洗频繁,膜损坏严重。后来改变了预处理流程,采用了石灰-苏打软化和活性炭过滤解决了这一问题。

有的电渗析除盐站,由于预处理不当,使原水中大量的悬浮物(包括泥沙、亚麻纤维等)进入电渗析器,影响了它的正常运行。各种悬浮物经常堵塞配水管,砂粒甚至沉淀到膜堆中,使膜堆各隔室水流分配不均,导致膜堆电压上升,隔室阻力增大,甚至产生漏电,造成配水管两端局部过热。

日本三菱油化公司为伊拉克化肥厂设计的电渗析水站试验表明,原水需除去硬度和部分有机物,当选用混凝、沉淀、过滤法时,电渗析每隔 200—300h,就得用化学方法清洗一次。后将预处理方法改为石灰-苏打软化、过滤后,清洗周期延长到 600—900h。说明同一原水选用不同的预处理方式效果则不同。

利比亚班加西市电渗析厂初期试运曾以前级离子交换作为电渗析预处理设施,由于原水悬浮物穿过离子交换器而进入电渗析器内,以及其他原因,导致该厂停止运行而进行改造,并增加预处理设施。

我国电渗析装置投建运行以后再进行预处理系统改造的例子也不少。

某厂在大型电渗析器试运初期曾采用废树脂作滤料,过滤效果不好,膜堆阻力上升较快,拆槽检查发现,冲出的废树脂堵塞了隔板布水槽。另外,预处理设备使用了白铁管和铸铁接头,也有铁锈带进了电渗析,只得改用管件并增加精滤。

某厂在电渗析器前原仅设置一台机械过滤器,内填焦炭和石英砂。试运行后拆槽发现,隔板有部分布水槽被填塞,最严重的一次大约底部有 30 对隔板的布水槽被堵塞,留在槽中的是石英砂和细焦炭屑、铁片等物质。这些物质不是原水中原来存在的,而是从过滤管道中带进来的。为此在电渗析前增加了一道涤纶网布滤器,就解决了问题。

某厂电渗析器前设有澄清、过滤预处理设施,仍发现有严重的电渗析阻力上升、流量减小的现象,拆槽检查发现,大量滤料冲出滤器,进入电渗析器。根据原水水质,对预处理部分进行了大力改造,采用了井水和运河水——预沉淀池 $\xrightarrow{\text{加药、氯化}}$ 澄清池——砂滤器——活性炭吸附过滤——电渗析系统,保证了电渗析器的稳定运行。

通过以上事例说明,预处理方式应该吸取国内外的已有经验,慎重选择,在设计中就把好这一关。电渗析装置投运以后,如发现问题,应进行改进。

一般说来,预处理方式的选择应该考虑以下几个方面:

(1) 原水来源。地下水处理比较简单,一般可用砂滤器过滤。地表水的处理比较复杂,一般应采用加氯、凝聚、澄清、过滤流程。对于采用 0.5—0.9mm 的隔板的电渗析器,宜在砂滤器后再设细砂过滤器。澄清器的出口水游离氯应维持 0.1—0.5mg/L。地表水和地下水经预处理后,当采用 0.5—0.9mm 隔板电渗析器时,在进入电渗析器以前应通过 10—20 μ m 的精密过滤器。

(2) 电渗析隔板厚度。对于薄隔板(厚度 0.75mm 以下),对原水预处理要求较高一些。

(3) 离子交换膜的种类。主要指膜的耐污染性能与抗氯、抗氧化腐蚀的性能。

(4) 隔室流速与运行方式。较高的流速利于冲出部分悬浮物与沉积物,频繁调换电极的操作方式可减轻膜面污染与沉积物的附着。

(5) 特殊用水要求。要求在预处理部分除去某种特指成分。

2. 国外采用的预处理系统

国外报道的部分原水预处理系统汇集于下,供选用参考。

(1) 地下水——一级过滤——电渗析

作为一级过滤器的是砂滤器或滤筒式过滤器,国外一些中、小型电渗析装置采用这一系统。地下水多采自深层,比较洁净。

(2) 地下水——一级过滤——二级过滤——电渗析

作为一级过滤的是砂滤器或无阀滤池,作为二级过滤的是滤筒式滤器、微孔管过滤器等。这种系统用在地下水水质较浑、悬浮物较多的情况下。

(3) 自来水或净化污水——活性炭——过滤——电渗析

这种系统主要用于含有少量有机物的原水,活性炭用来除去原水中的有机物,之后的过滤器可以是砂滤或精密过滤,防止活性炭细微颗粒等机械杂质进入电渗析器。美国、日本等以次一级生物处理厂流出水为原水的电渗析处理系统也按此系统进行试验。

(4) 地下水——曝气 $\xrightarrow{\text{加 Cl}_2}$ 活性炭——滤筒式过滤器——电渗析

这种系统用来除去水中的 H_2S ,曝气、加氯都是起着这个作用。活性炭用来除去微量的

H₂S、胶体硫以及游离氯。

(5)地下水→曝气^{加石灰}→凝聚、沉淀→过滤→电渗析

这种系统用来除去水中的硬度及铁。曝气可除去水中的 H₂S 及铁。加石灰凝聚、沉淀并过滤用来除去水中的暂时硬度。它用于原水水质较差的情况下,含铁及高暂时硬度的水。

(6)地下水→曝气^{加石灰}→凝聚、沉淀→过滤→活性炭→滤筒式过滤器→电渗析

这个系统是由系统(5)发展而来的,可用来除去水中的 H₂S、胶体硫和硫化铁。美国 Ionics 公司曾报道某地苦咸水含 H₂S 量 190mg/L,也能用曝气、通氯或加灰去除。

(7)地下水^{加石灰和苏打}→凝聚、沉淀→过滤→电渗析

这种系统用来除去水的硬度和铁、锰。一般认为,此系统在处理地下水具有典型性,工程投资较低。

(8)地下水→弱酸阳离子交换→强酸阳离子交换→电渗析

此系统用离子交换作为预处理,除去水中的大部分硬度和部分碱度。由于大部分阳离子全部转为 Na⁺,电渗析极限电流可以提高,在电渗析器内不产生水垢,这是一种较新的处理系统。在有的厂中,在进入离子交换之前,设有沉淀池以除去水中的细沙等杂质。

(9)河水→凝聚、沉淀→过滤→电渗析

此种系统用于水质较清,有机物含量不多的水源,主要除去水中的悬浮物及胶体。

(10)河水→凝聚、沉淀→过滤→活性炭→滤筒式过滤器→电渗析

此种系统用于受工业污水污染的水源。凝聚、沉淀和过滤除去水中的大部悬浮物及胶体,活性炭吸附除去水中的有机物,用精密过滤除去水中的细小悬浮物,使电渗析进水不含有悬浮杂质。

(11)河水→拦污栅→自动转筛^{加 Cl₂}→沉淀→凝聚、沉淀→过滤→电渗析

此种系统用于很脏的地面水,除含大量悬浮物和胶体物质外,并含有许多漂浮杂质,这些杂质借栅筛、沉淀、凝聚沉淀过滤等除去,水中的有机物加氯使其氧化分解。

3. 国内采用的预处理系统^[5]

(1)地下水或自来水→一次过滤→电渗析

这种系统用于洁净的原水,用过滤除去微小的悬浮物 and 外来杂质。作为一次过滤的是砂滤器、废树脂过滤器、废磺化煤过滤器、焦炭过滤器、陶瓷过滤器等。在电渗析器前,一般都设置简易的滤布过滤器(捕捉器)。这种系统我国在 70 年代应用很普遍。

(2)地下水或自来水→一级过滤→二级过滤→电渗析

该系统适于原水中含有较多的细小悬浮物且有机物含量很少的情况,一级过滤可采用砂滤器,泡沫塑料等。二级过滤可用陶瓷管过滤器、聚氯乙烯微孔管、超细纤维棉以及蜂房精密过滤器等。

在这种二级过滤系统中,目前以双层滤料过滤器→蜂房过滤器应用得较普遍。双层滤料过滤器上层为 0.65—1.00mm 直径的无烟煤,装填厚度为 300—600mm,常采用 450mm;下层为 0.45—0.60mm 直径的石英砂,装填厚度为 150—300mm,常采用 230mm。过滤速度一般为 5—10m/h。蜂房式滤器是一种效率高、阻力小的深层过滤元件,适于对含悬浮物较低的水(浊度小于 2—3mg/L)进一步过滤净化。蜂房过滤器可用各种纤维纺成的滤线,按一定规律缠绕在多孔管芯上制成。目前较多使用的聚丙烯滤芯是由聚丙烯纤维滤线缠绕在注

塑成型聚丙烯多孔管上制成的,其微孔孔径分为 1、5、10、20、30、50、75、100 μm 八个等级,外形尺寸为 $\varnothing 65 \times 250$ 、 $\varnothing 65 \times 500$ 、 $\varnothing 65 \times 750\text{mm}$ 等规格。

为了减轻第二级精密过滤器的负担,有的场地在一级过滤后,增设滤布过滤器,以防止从一级过滤器中冲出的滤料颗粒进入精密过滤器,延长精密滤器的使用周期。

(3) 地下水 \longrightarrow 活性炭 \longrightarrow 过滤 \longrightarrow 电渗析

这种系统主要用活性炭吸附来除去水中的有机物,过滤用来防止机械杂质进入电渗析器中。此系统用于含有机物的清洁的原水。

(4) 自来水(或地下水) \longrightarrow 一级过滤 \longrightarrow 二级过滤 \longrightarrow 活性炭(或弱碱阴离子交换树脂) \longrightarrow 电渗析

这种系统用来除去原水中含有的悬浮物和有机物。一级过滤用砂滤器,二级过滤用微孔管、超细纤维棉或尼龙网布。有的场地将活性炭放在二级过滤之前。活性炭或阴离子交换树脂用来吸附有机物。例如某厂原来在电渗析器前仅设置了砂滤器,每当下雨后,电渗析器出水即达不到出水指标。拆开电渗析器检查,发现阴膜受到有机物污染而变色。自来水水源为太湖水,太湖水体受很多水系的影响,在雨天后水源受污染严重。例如,不下雨时湖水耗氧量为 2.7mg/L,下雨后则为 4.8mg/L。后来,在砂滤器之后增加了活性炭吸附器,有机物去除率达 60%—90%,阴膜污染得到了控制。有的厂采用氯型强碱 711 阴离子交换树脂作预处理,初用时测定水的耗氧量由 4.44mg/L 降至 1.36mg/L,去除率达 70%。半年后,离子交换树脂颜色变为深褐色。曾取出少量树脂用 4%NaOH 和 10%NaCl 混合溶液处理,树脂颜色稍为变淡。采用经过如此处理后的树脂和未经复苏处理的树脂作过吸附对比试验,当原水耗氧量为 3.88mg/L 时,原水通过未经处理的树脂之后,水的耗氧量反比原水高。原水通过处理后的树脂之后,水的耗氧量为 2.32mg/L,这说明强碱阴离子交换树脂经过复苏处理后,虽然除去有机物有效果,但吸附量较低,若能定期用盐碱水处理,这也是一种行之有效的方式。一般认为,强碱阴离子交换树脂不宜作为预处理手段来除去有机物,因为消除这种树脂有机物污染是比较困难的。若采用大孔型弱碱阴离子交换树脂,会有较好的效果。目前国产大孔型弱碱阴离子交换树脂在膜法水处理中已得到了应用。

(5) 地下水(或地表水) \longrightarrow 曝气 $\xrightarrow{\text{加石灰}}$ 沉淀 \longrightarrow 过滤 \longrightarrow 电渗析

这种方式主要是为了除去铁、锰、硬度或硫化物。有的用户在电渗析器前还设置了钠离子软化器。

(6) 河水 \longrightarrow 混凝、沉淀 $\xrightarrow{\text{加 } \text{Cl}_2}$ 砂滤 \longrightarrow 混凝、沉淀 \longrightarrow 精密过滤 \longrightarrow 电渗析

此系统用于非常混浊的原水,用二次混凝、沉淀、过滤来除去水中的大量悬浮物和胶体,保证电渗析器的进水水质。

(7) 河水 \longrightarrow 混凝、沉淀 $\xrightarrow{\text{加 } \text{Cl}_2}$ 两级过滤 \longrightarrow 弱酸阳离子交换树脂 \longrightarrow 脱 CO_2 \longrightarrow 电渗析

这也是个较复杂的地表水预处理系统。与系统(6)相比,增加了弱酸阳离子交换器和脱 CO_2 器,可在除去进水部分碳酸盐硬度的同时除去水中的碱度,使总含盐量相应有所降低。据了解这个系统已取得比较满意的效果,延长了电渗析装置的运行周期。

(8) 地下水或自来水 \longrightarrow 预处理 \longrightarrow 软化 \longrightarrow 电渗析

原水经过过滤和其他预处理步骤再经过钠离子软化器,将 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等硬度离子转化为等当量的 Na^+ ,然后再进入电渗析器。这种系统在我国也较多采用,而且大都用于制取锅炉用水。我国以前用自来水制取低压锅炉用水,在自来水硬度约不大于 10meq/L 时,常直接

采用钠离子软化器。后经工艺改造,增设了电渗析深度脱盐设备,原钠离子软化器仍然保留。实践证明,这对防止膜面沉积结垢、提高电渗析的运行稳定性和产水水质起了很好的作用。因硬度离子的去除,使电渗析浓水流中难溶盐的离子积不易达到溶度积,即是在膜堆局部极化情况下,产生的沉淀也较少。在原水硬度较高或原水硬度不太高的电渗析预处理系统的设计中也有不少单位采用了钠离子软化器。所用交换剂多为价格便宜、再生方便的磺化煤。

为了节省磺化煤再生所用食盐,某厂用电渗析浓水再生磺化煤^[6],用地下水作原水制取锅炉补给水。原水含盐量 1250mg/L、总硬度 0.8meq/L。原采用制水系统为地下水→电渗析→磺化煤软化→锅炉补给水。由于电渗析器没有预处理设置,发现电渗析有堵塞、结垢现象,出水水质逐渐恶化,增加了磺化煤的负担。后改为地下水→砂滤→磺化煤软化→二级电渗析→锅炉补给水系统,经软化后总硬度降到平均 0.3meq/L,系统运行稳定,出水水质完全达到低压锅炉用水标准。这个系统可能带来的问题是部分软化水通过电渗析浓水系统而排掉,磺化煤负荷增大,再生耗用食盐量高。为克服这一缺点,某厂采用电渗析浓水循环流程,以最终浓水代替食盐水逆流再生磺化煤软化器。在现场特定的原水组分情况下,认为当浓水浓度达到电阻率 80—100Ω·cm 时,再生效果较好。新旧制水系统对比,采用新系统盐耗从 80—90kg/d 基本降低到 0,水耗从每天 1m³ 淡水需原水 2.2m³ 降到 1.1—1.3m³,每生产 1m³ 淡水耗电 0.7—1.0kW·h。

第三节 电渗析脱盐场地的布置

一、脱盐场地的总体布置

电渗析脱盐场地包括由电渗析器组成的脱盐部分、原水吸取和预处理部分、水的输送管路和贮水池以及配电、控制和整流器等必需的生产运行设备;此外,从运行管理和维护考虑,还应设有酸(和盐、碱)洗系统、水质分析台以及设备安装、维护和备件、药品贮备的场所。场地的总体布置,就是使这些部分在占地面积小、操作管理方便,运行安全可靠、投资费用少等前提下合理地组合在一起。目前国内尚未形成统一的场地设计规范,场地有些部分的布置可参考给排水手册的相关内容或净水场地设计资料,吸收国内外已建成场地的经验进行设计。以下仅提出场地布置的一些建议。

脱盐场地的规模大致可这样划分:产水量 1 000—10 000m³/d 为中型场地。高于这个产水量的为大型场地,低于这个产水量的为小型场地。迄今国内建造的都为中、小型场地。

1. 电渗析脱盐部分

这一部分由主体设备电渗析器组成。小型场地可将电渗析器、预处理设备及后处理设备(包括离子交换器)合建在同一室内。产水量小于 200—300m³/d 的,多采用多级多段组装的电渗析器。中、大型场地可建造专门安置电渗析器的运转室,适于选用一级一段组装的大型电渗析器。

电渗析器之间和电渗析器与其他设备和构筑物之间应保持一定的距离,以方便操作管理和维修。这个距离以电渗析器压紧以后和本体直接相联部件的外缘部分计起。

电渗析器之间的距离可分两种情况考虑。一是在固定支架上就地安装的情况。对于立放电渗析器来说,系列内各台之间的距离应尽量缩小,能方便两台之间接管的连结就可以

了。两台电渗析器之间若取直管连结,距离可取 0.4—0.6m,若取弯管连接,即保证每台电渗析器膜堆内部水流都自下而上,则距离可取 0.9—1.1m。系列之间的距离可取电渗析器的高度(不含支座高度)的 1.5—2.0 倍,以便于翻转放平。而平放电渗析器系列之间和系列各台之间都可取为电渗析器宽度的 1.5—2.0 倍。另一种情况是电渗析器在专用场地上安装,然后吊装就位,则不论是立放或平放的电渗析器只要和周围的电渗析保持大约 0.8—1.1m 的距离就可以了。人们经常提到的立式放置的电渗析器占地面积小就是指的这种情况。一般取系列之间的距离大于系列内相邻两台之间的距离。

若车间墙壁上不设置管道、阀门,或仅设置高位管架,作为通行检修的通道,电渗析器与墙内壁的距离可取 1.0—1.3m,非通行通道不应小于 0.4m。

小型场地多种设备布置在同一房间内时,电渗析器、水箱、整流器之间的距离不应小于 2.0m,水泵也应考虑尽量与运转室隔开。

电渗析器的进水压力必须保持稳定,应设有专门的供水泵或高位水池供水,进水管路应安装阀门、流量计和压力表。

采用定期调换电极极性的运转方式时,多台或多系列并联的电渗析器,宜采用在母管上装置调向阀门。电渗析器起始运行压力一般控制不超过 0.20MPa。为了深度脱盐而采用多台串联时,若进水压力过高,可设置中间水箱以接力供水。直接采用中间升压泵的设计要慎重,必须同时设置运行故障的报警和控制系统。采用 400×1 600mm 的电渗析器,一般一个串联组含电渗析器为 3—4 台,采用 800×1 600mm 电渗析器时,一般一个串联组为 2—3 台。

为防止电化腐蚀和漏电,在预处理设备进水阀门以前的管路可采用金属管;进水阀门以后与电渗析器相连接的管路应采用塑料管和衬胶管。电渗析器进水前段应设置冲洗排水阀。开泵时此阀门应是开启状态,以排除管道中的存水,避免将水锈带入电渗析器。我国许多中、小型场地,在预处理设备出水阀以后,通常采用聚氯乙烯或 ABS 管路。小型电渗析器的本体连管大都采用增强塑料软管。

与电渗析器进、出水口直接相连的管段,采用可伸缩的软管或曲绕接头,可避免因拆装错位给安装接管带来的麻烦。为防止设备停运时膜堆内部形成负压使设备变形,在电渗析器出口的最高位置应设有真空破坏阀。另外,电渗析器不准有背压。

应设置酸(和盐、碱)洗设备和管路系统以及反冲洗管路系统。有的场地在反冲洗时,采用同时加入空气的方法。

要考虑电渗析器备用数量。组装 3—5 台的场地可备用一台并部分部件。对于大型场地,特别是如发电厂等供水不得中断的场地,也可考虑安置一备用系列。

中、大型场地可设置校验台,供水管路可与主供水管路连在一起,出水管路可返回原水池。将经过维修或拆洗重新组装好的电渗析器先就位于校验台位置,进行压力、流量、脱盐率、电流效率等主要参数的实验检查,认为合格后再吊装到运行位置投入应用。

2. 预处理部分

从原水开始,设备应尽量按照多级预处理及脱盐流程的顺序进行布置,力求节约管路、布置紧凑。无阀滤池、大型机械过滤器和不需要经常维修的设备宜建在室外,在寒冷地区要采用防冻措施。在炎热地区,室外塑料连管不得暴晒,可设置在地沟内。规模小的预处理设备可建在室内,可采用与电渗析脱盐部分同层楼面或不同层楼面的布置形式。若采用不同楼

面布置,预处理设备应布置在底层。为防止外来的金属离子进入电渗析器,钢壳过滤器普遍采用衬胶处理。所建水池也要采用防腐蚀和防渗漏措施,常采用瓷砖或塑料板衬里、喷抹树脂的方法。贮水槽可用不锈钢或工程塑料制作,钢板焊接而成的必须采取防腐措施。

3. 管道系统

场地管道系统的布置应考虑安装、检修方便和生产运行安全,并注意整齐和美观。中、小型场地,所用管径小,管道数量少,通常采用设支架沿墙明敷的方式。这种方式安装、检修都较方便,造价也低。对于中、大型场地,可设置管沟敷设,这种方式管道集中,排列整齐,但检修不够方便。

有的中、大型场地,由于产水量大,管道数量多,加之采用自控或部分自控措施,倒极用管路和气动控制管路繁杂,可设置管廊集中布置。这种布置投资较大,但电渗析运转室显得整齐。

4. 配电部分

这一部分主要包括整流器和配电控制柜。这些设备应集中安置在环境干燥和通风、采光良好的控制室内。电渗析运转室内,由于存在不可避免的膜堆少量渗漏水或拆洗部件的大量冲洗水,使得整个环境湿度较大。控制室内通常布置检测和控制设备,所以防潮、防溅水问题必须特别注意。

除少部分用于海岛和舰、船的电渗析装置用直流发电机发电以外,电渗析所用直流电一般来自整流器。国内已建成的场地普遍采用无级调压的三相桥式全波硅整流器。在采用可控硅整流时,应注意可控管的导通角与整流器额定电压之间的关系,即在设计可控硅整流器时,其额定电压、额定电流值应与电渗析器的所需值基本一致。交流电输入整流器应通过隔离变压器,使所连结的电渗析器与外部动力电网不形成电流回路,以保证用电安全。整流器的输出应有正、负极开关,或自动调换极性的装置,还应装有稳流和过流保护装置。

电渗析器的供电是一个非常重要的问题。它由电渗析本体在该应用条件的极限参数所制约,一般供电电流都低于极限电流值。使用并联多台电渗析器可采用分台供电的方式。多台串联的电渗析器,因每台的参数不同,最好采用分台供电的方式。多系列多级串联的电渗析器,如整流器容量允许,也可同一整流器连接两台进水浓度相同的电渗析器。

脱盐场地在所有设备安装完毕以后,要进行调试,为满足对电渗析器做极限电流的需要,应设置一台大容量的整流器,其输出的电压电流应比正常应用时的操作电压电流大两倍左右。设置校验台的场地,这台大容量的整流器可与校验台连结。

二、设备平面布置实例

为了进一步介绍脱盐场地设备平面布置的情况,以下提供了三个场地的设备平面布置略图,供参考。这些场地都由国家海洋局杭州海水淡化和水处理技术开发中心设计承建,并全部采用该中心设计、生产的电渗析器。

图 8-5 为西沙海水淡化站设施、设备平面布置图。这是 1981 年建成的海水淡化场地。脱盐范围 35 000—500mg/L。日产水量 200m³。采用 400×1600mm 电渗析器,10 台串联流程。

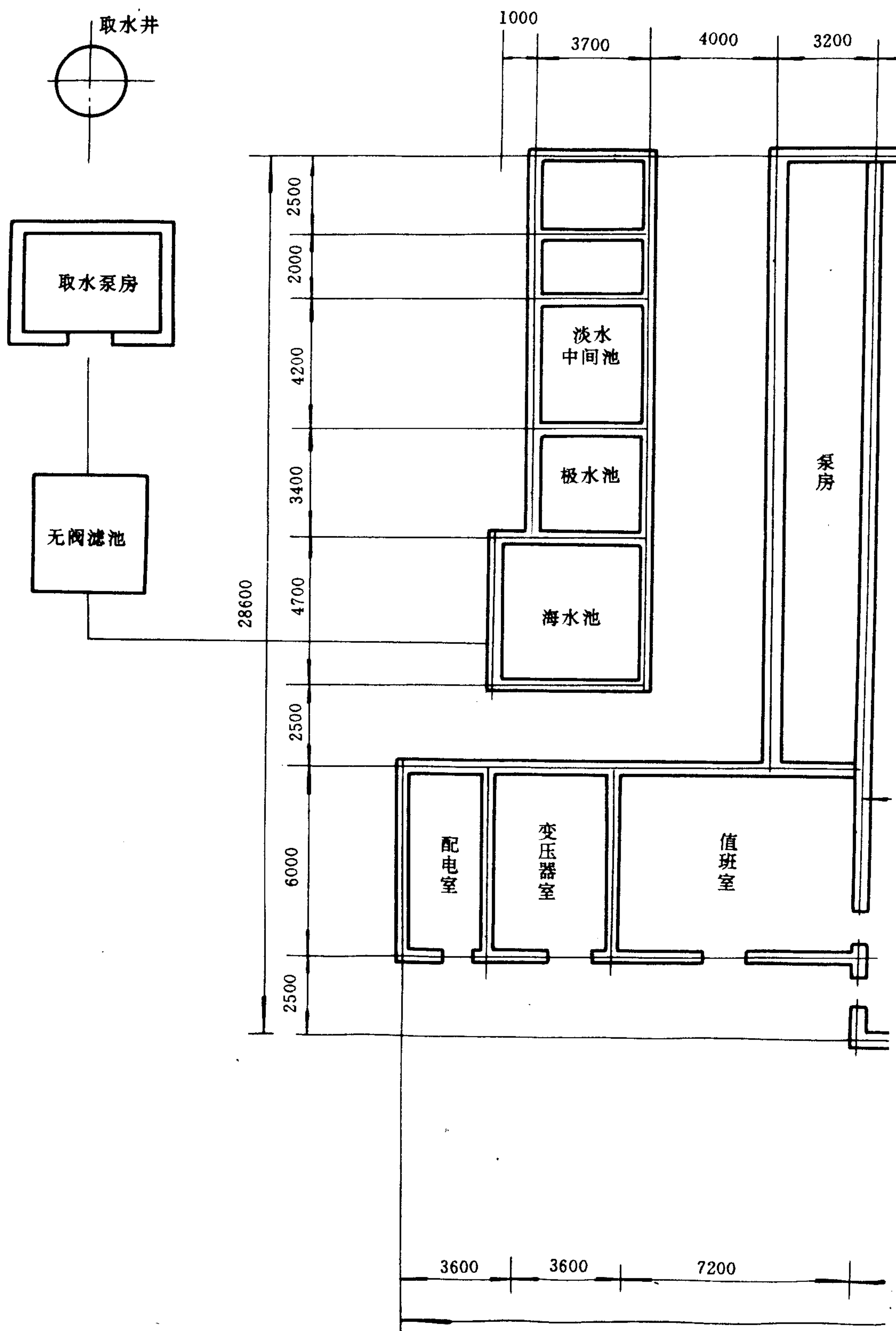
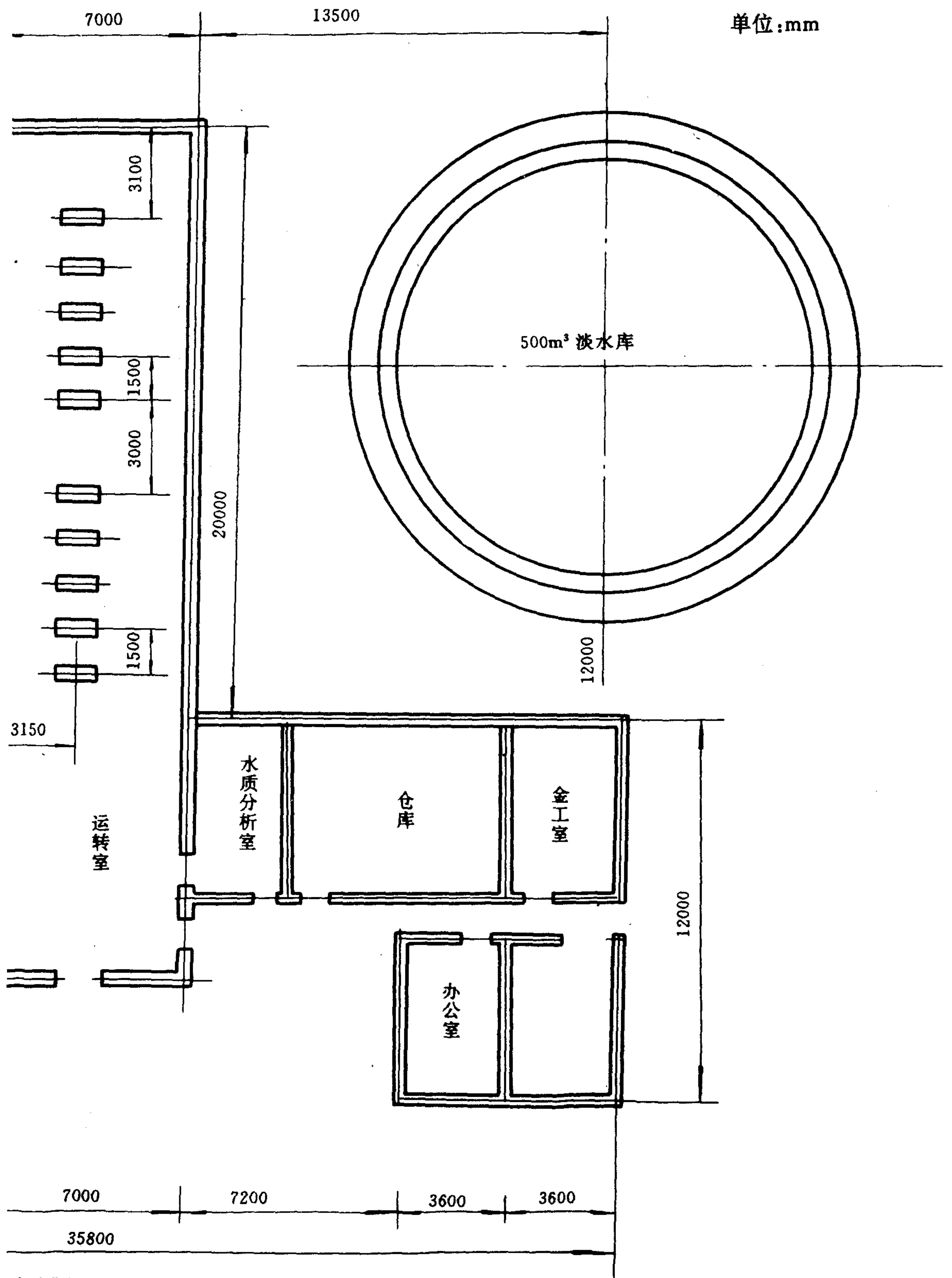


图 8-5 西沙海水淡化站



平面设备布置图

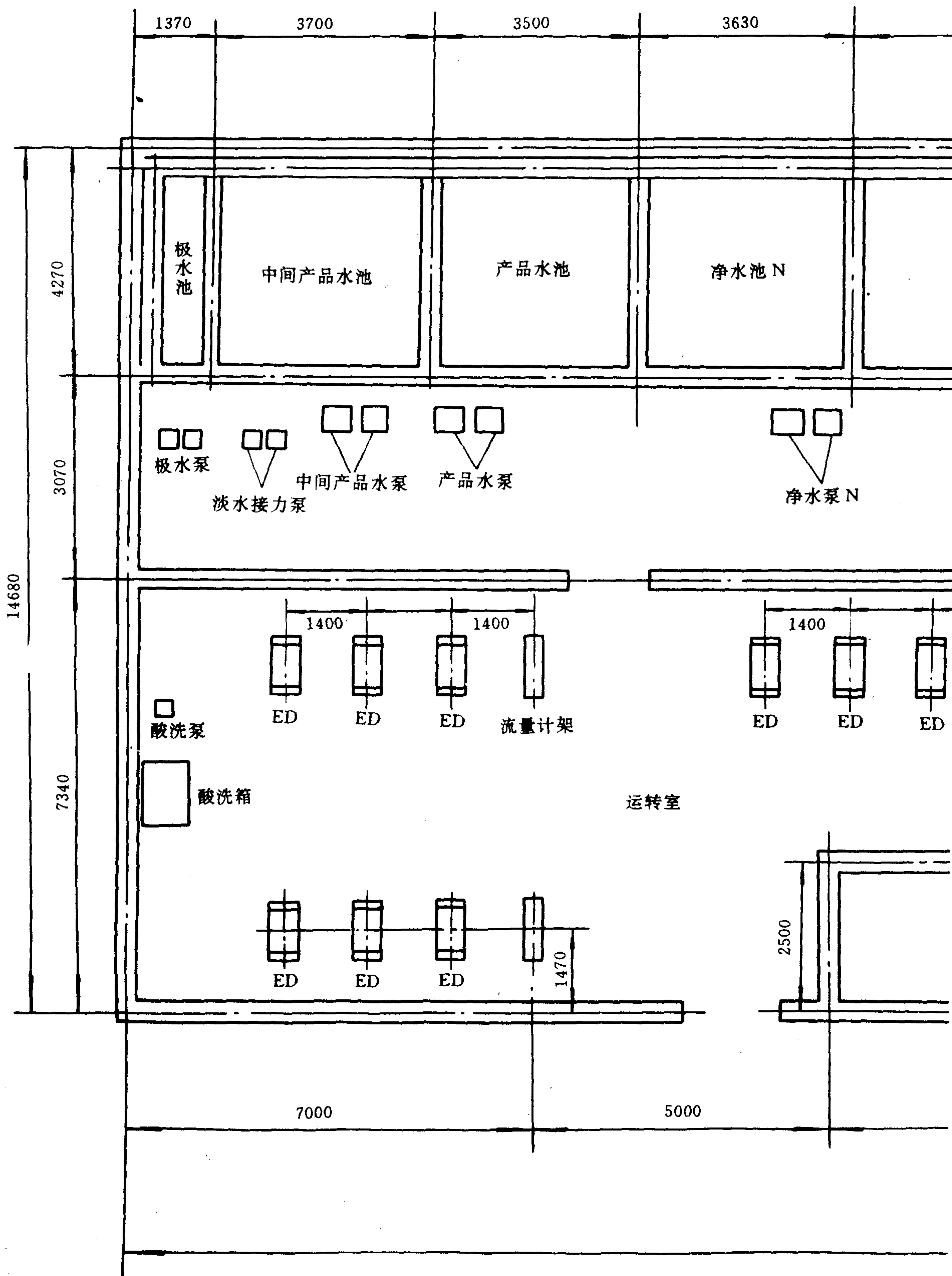
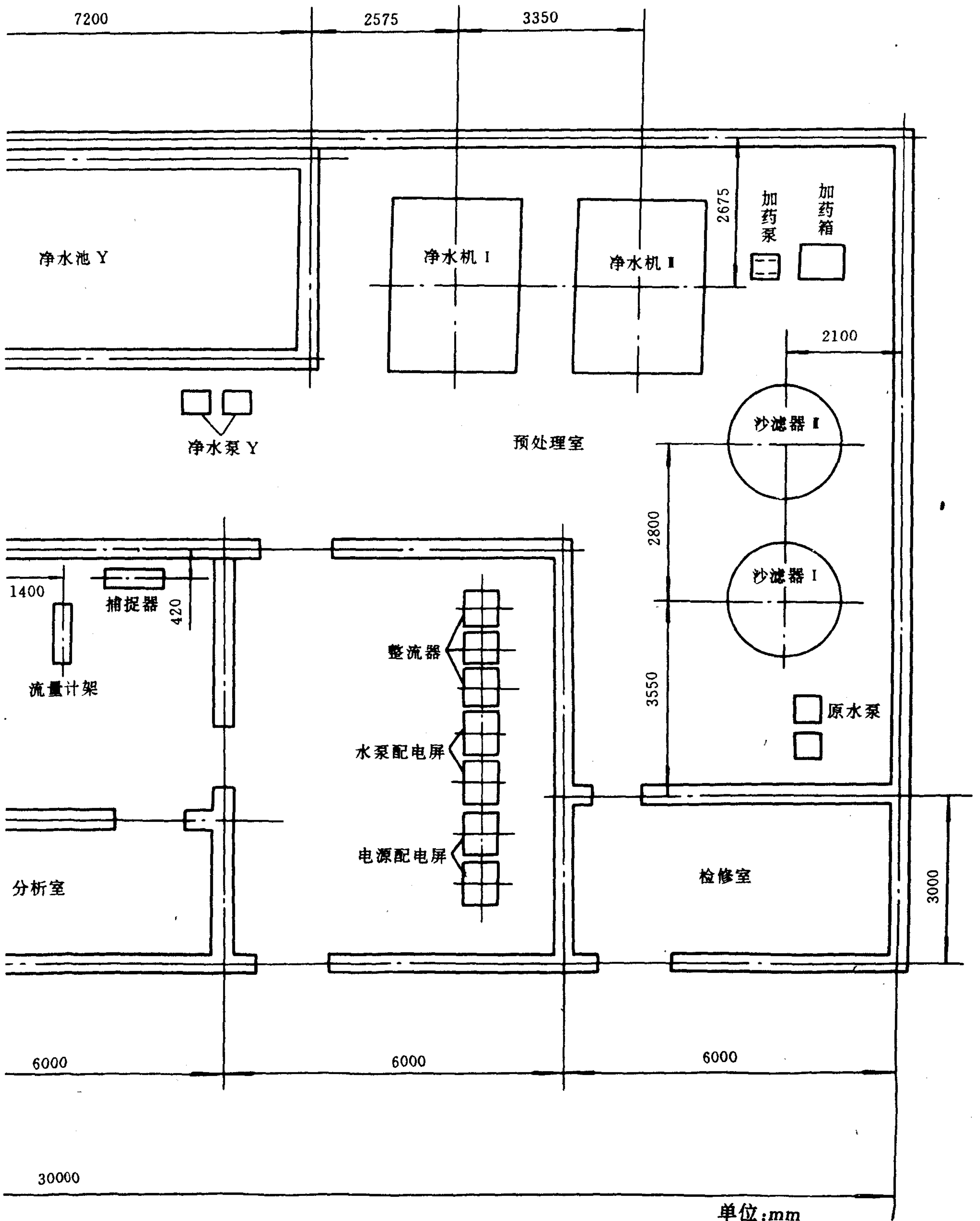
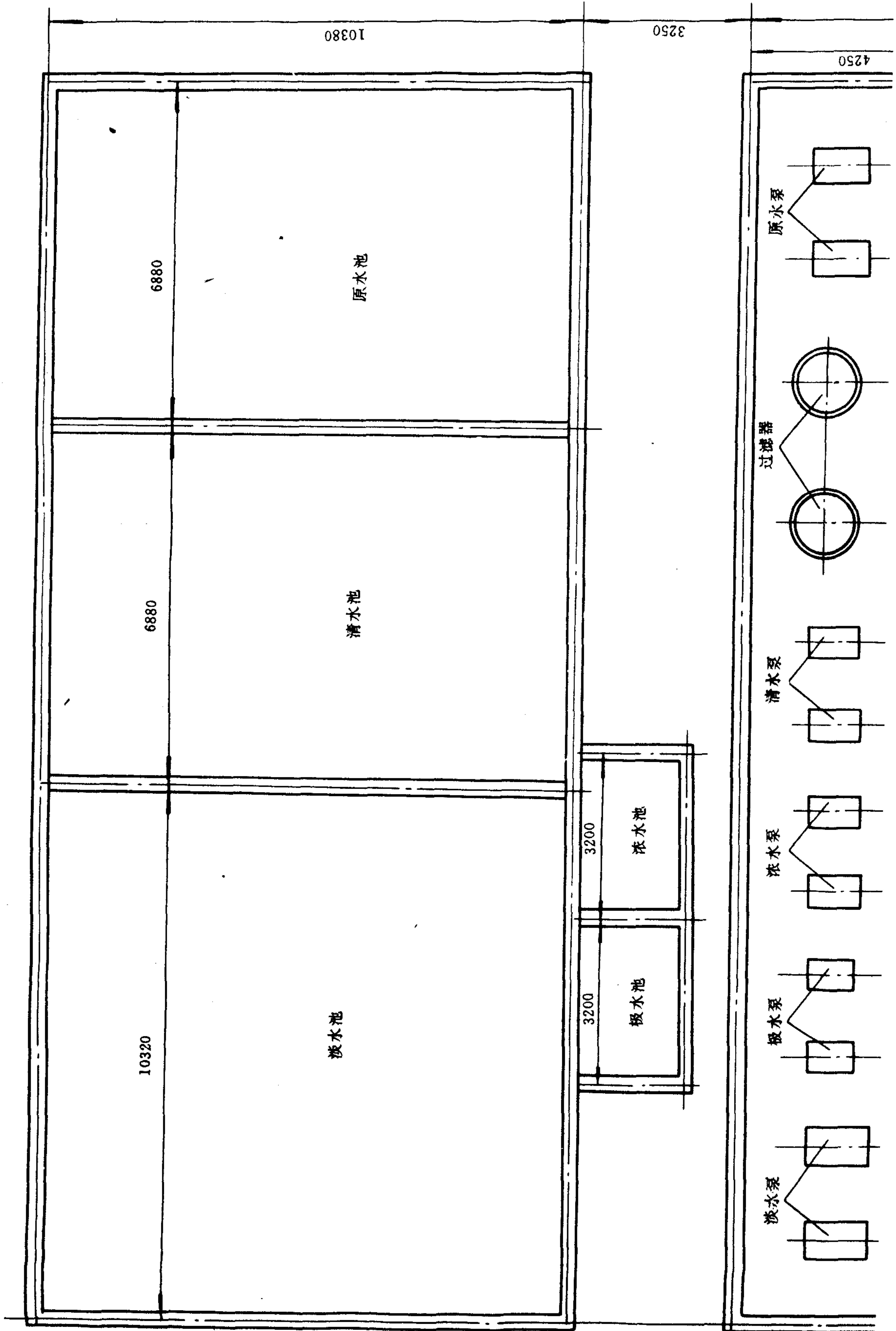


图 8-6 大同煤峪口煤矿淡化站



平面设备布置图



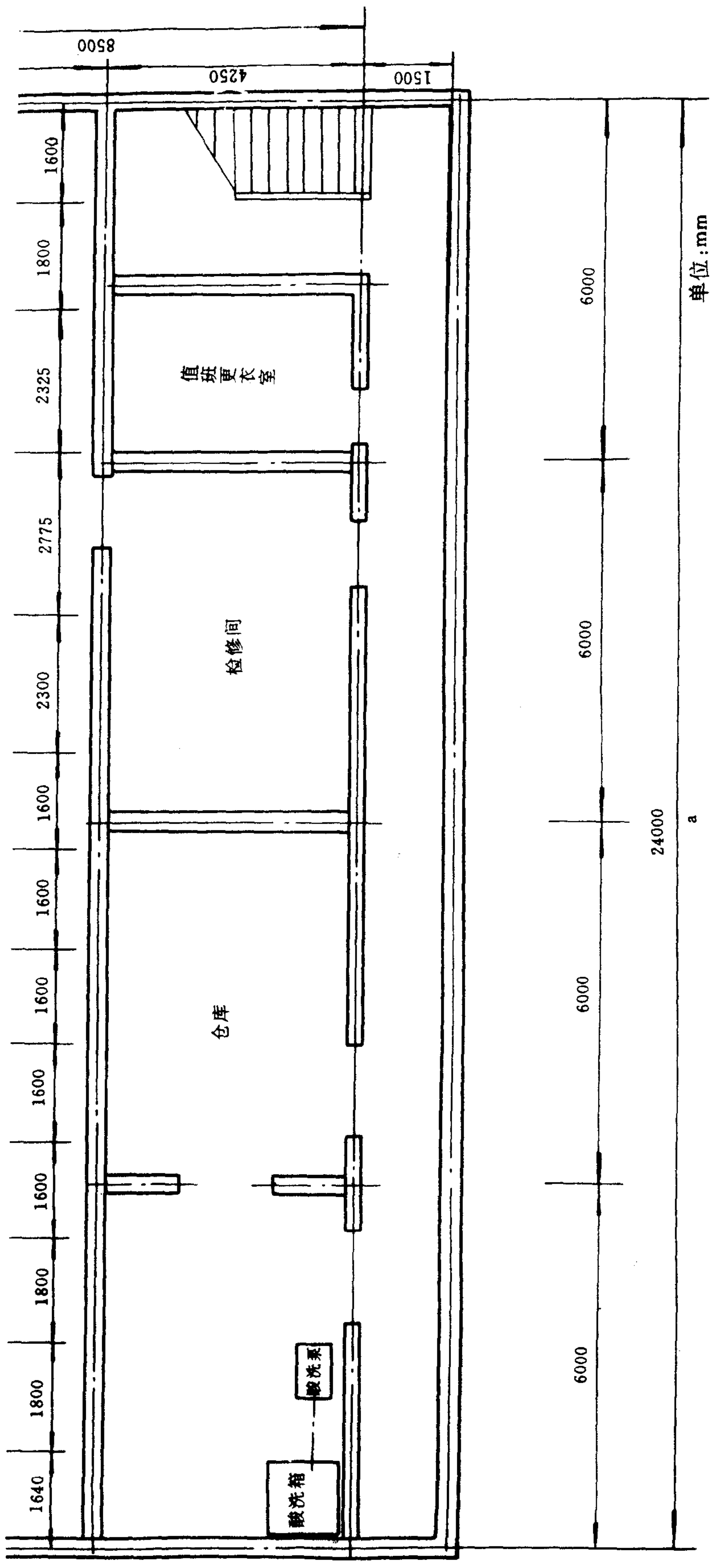


图 8 7 徐州张集煤矿淡化站平面设备布置图

a. 一层

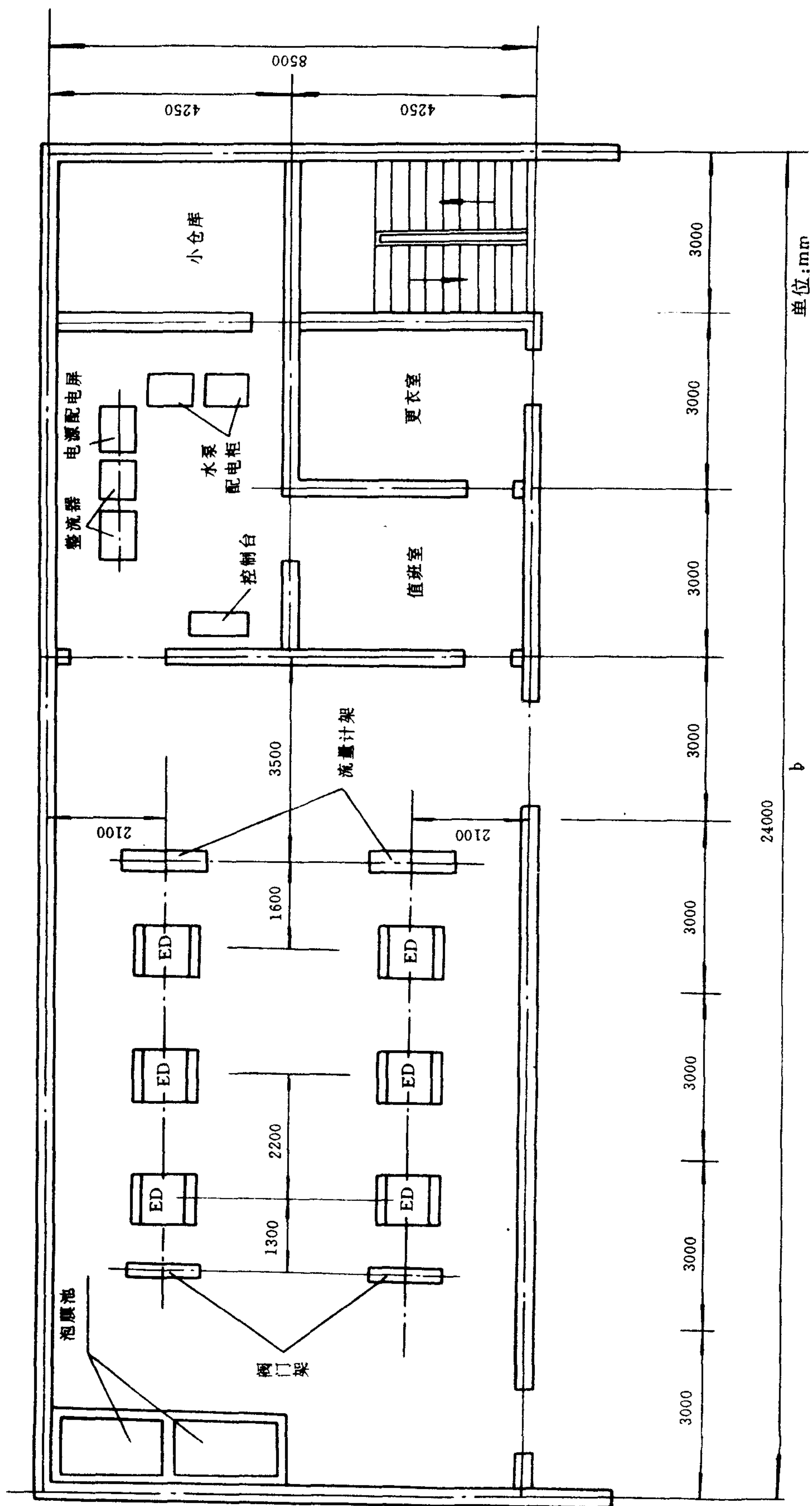


图 8-7 徐州张集煤矿淡化站平面设备布置图

b. 二层

图 8-6 为大同矿务局煤峪口煤矿设备平面布置图。这是 1985 年建成的小型苦咸水脱盐场地。采用 $400 \times 1600\text{mm}$ 电渗析器,分两系列组装。第一系列 6 台串联,3 台为一串联组,制取锅炉用水,脱盐范围 $1824\text{--}306\text{mg/L}$ 。第二系列 3 台串联,制取冷却水和乳化液用水,两系列每日共产水量 500m^3 。

图 8-7 为徐州矿务局张集煤矿设备平面布置图。这是 1987 年建成的中型苦咸水淡化站,将地下水脱盐至饮用水。该场地采用二层布置方式,水池置于室外,泵房置于一层,电渗析运转室、配电室、值班室布置在二层。采用 $800 \times 1600\text{mm}$ 大型电渗析器,布置成两系列,每系列 3 台。脱盐范围 $1627\text{--}500\text{mg/L}$,水回收率 65%,日产水量 1500m^3 。

第四节 海水淡化站

一、西沙电渗析海水淡化站^[7,8]

淡水日产量为 200m^3 的海水淡化站于 1981 年 6 月在我国西沙某岛建成并投入运行,结束了用轮船向该岛运输淡水的历史。该站是目前世界上产水量最大的电渗析海水淡化站。流程设计为海水 \rightarrow 预处理 \rightarrow 电渗析 \rightarrow 脱硼树脂 \rightarrow 饮用水。淡化站的主要特点是:

① 电渗析部分采用一次式连续脱盐流程,即 10 台电渗析器串联,将 $35\,000\text{mg/L}$ 的海水脱至 500mg/L 。

② 电渗析器的运行稳定性依靠选用合理的操作参数控制,运行过程中不加任何化学药品。

③ 根据饮水卫生的要求,安装了脱硼离子交换设备,将淡水含硼量由 4.7mg/L 降至 0.5mg/L 以下,是世界上唯一配有脱硼设备的海水淡化现场。

1. 电渗析脱盐流程

西沙日产 200m^3 水电渗析海水淡化站设备的平面布置见图 8-5,流程如图 8-8。

在海边设置取水井,用海水泵将原海水打入无阀滤池,使滤出水浊度 $<2\text{mg/L}$,然后进入海水池,进入电渗析器前还要经过纤维布过滤器。无阀滤池采用细砂和无烟煤双层滤料,主要技术参数见表 8-5。

西沙地处南海,常年水温高,礁盘上的海水存有大量珊瑚虫、菌藻、微生物以及多种有机和无机悬浮物。这些杂质的存在,对电渗析的运行稳定性会产生不利的影响,为了杀灭和除去这些物质,提高滤出水的质量,特设置了一套将阳极水引入海水取水井的系统,利用阳极水中含有的次氯酸杀灭这些菌藻。

表 8-5 无阀滤池主要技术参数

过滤面积	$2.1 \times 2.1\text{m}^2$	反冲洗周期	72h
产水量 滤速	$40\text{m}^3/\text{h}$ 10m/s	反冲洗时间 反冲强度	4min $15\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$
填料高度	400mm (石英砂粒度 $0.5\text{--}1.0\text{mm}$)	进水浊度	$<25\text{mg/L}$
	300mm (无烟煤粒度 $1.2\text{--}1.6\text{mm}$)	滤出水浊度	$<2\text{mg/L}$

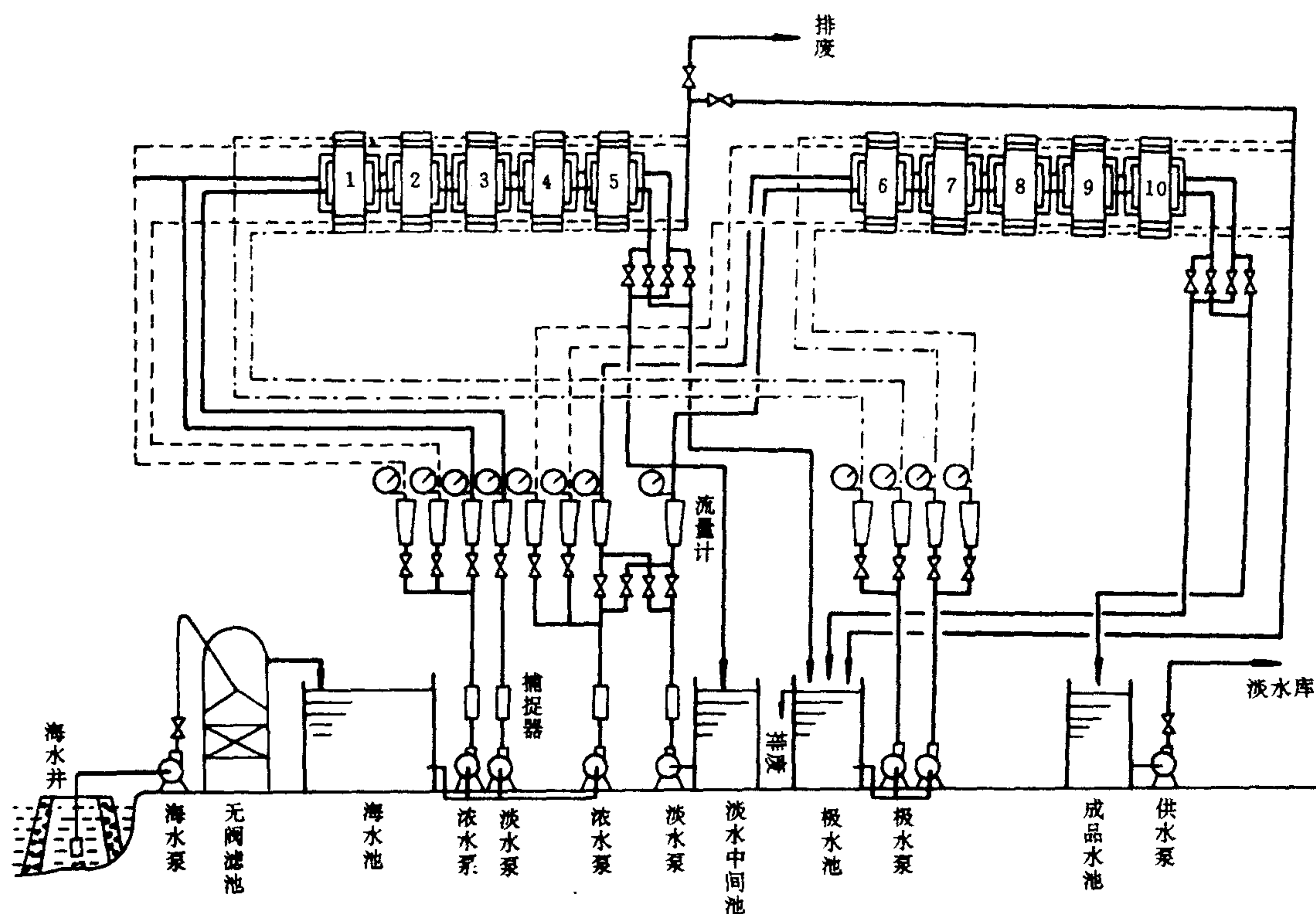


图 8-8 西沙日产 200m³ 淡水电渗析海水淡化工艺流程图

电渗析脱盐部分采用 10 台电渗析器串联流程,电渗析器的主要技术数据见表 8-6。1—5 台为第一串联组,6—10 台为第二串联组。在两组之间设置淡水中间水池。启动第一组水泵后,浓、淡水泵把海水池的海水分别通过纤维布过滤器、浓淡水流量计而进入第一组串连的 1—5 级电渗析器。第一组的极水泵把极水池的极水分别通过两个并联的流量计,一路串联流经 1—5 级的阳极室,一路串联流经 1—5 级的阴极室,然后回流至极水池。保护框水无单独水泵供水,而是由浓水泵分出部分海水分两路通过流量计进入 1—5 级的保护框,走向与极水相同。当第 5 级淡水出口浓度为 4 000mg/L 时,即把淡水放入淡水中间池,产水量约为 9.2m³/h。第 5 级出口的浓水、极水、框水均回流到极水池,循环应用,多余水量溢出。启动第二组水泵后,第二组的淡水水源用第一组流入淡水中间池的淡水(半成品),浓水仍然用海水池的海水,分别通过第二组串联的 6—10 级电渗析器。浓水、极水和框水的走向均与第一

表 8-6 西沙淡化站电渗析器技术参数

类型	压滤式,立式放置	类型	压滤式,立式放置
组装形式	一级一段	隔板细节	外型 0.4×1.60m ² ,有效面积 0.484m ²
组装膜对数	I 组 300 对,II 组 200 对	膜间距	0.93mm
隔室流速	I 组 2.87cm/s,II 组 4.0cm/s	离子交换膜	异相阳、阴离子交换膜
隔板形式	PP 材料,无回路填双层编织网	电极材料	丝状钛涂钉

组相同。当第 10 级淡水出口流量为 8.4m³/h,浓度≤500mg/L 时,即达到脱盐要求,流入成品水池,再由供水泵送到容量 500m³ 的淡水水库。

在流程设计参数和操作参数的选取中,充分考虑了节约能耗和稳定安全运行两个重要因素。淡化器均采用一级一段组装,现场水温在 25—30℃,淡水隔室流速在 4—6cm/s 时,单级脱盐率在 40%以上(按极限电流 A 点取值)。脱盐范围在 35 000—500mg/L,脱盐流程只需串联 8 台电渗析器就可以了。由于操作电流要低于极限电流,实际串联的台数要多一些,选取了 10 台串联流程。根据电渗析海水脱盐的特点,可分两个脱盐浓度段。第一段 35 000—8 000mg/L,极限电流很高,一般勿需考虑操作电流大于极限电流的问题,称为非极化控制段。在脱盐过程中,这一段的耗电占总耗电的 70%以上。电渗析膜堆电阻不变时,电渗析消耗的功率与操作电流的平方成正比,所以适当增加膜对数,采用较低的电流密度运行,不仅可以保证脱盐率,而且还可以大大降低过程耗电。第二段 8 000—500mg/L,由于耗电比例较少,应求得较高的脱盐率,采用较高的操作电流比较有利,但受到各级极限电流的控制,故称为极化控制段。在 10 台电渗析器串联流程中,第一串联组的 5 台电渗析器采用 300 对膜组装,第二串联组 5 台电渗析器采用 200 对组装,就是基于以上考虑。若与第一组也组装成 200 对相比,在相同脱盐率下,电流密度降低了 1/3。该流程上除后两台电渗析器操作电流取极限电流的 95%以外,其余各台都远离极限电流操作。

从进水压降考虑,一个串联组水头损失一般以不超过 0.15MPa 为好。同时考虑到电渗水迁移所造成的层间浓、淡水压力不平衡,以串联 5 台较佳。经试验和推算,组装单台为 200 对膜的电渗析器,5 台串联,在末台的出口流量为 8.4m³/h 时,层间流速约 4cm/s,单台压降 0.025—0.030MPa,总压降 0.12—0.15MPa,所以在这种低流速情况下,串联 5 台是允许的。

在运行中还采用高流速冲刷电极,每 24h 倒换一次电极极性的措施,所以运行过程中不需要加酸,也能保证稳定运行。

各台电渗析器采用不同的操作电流。第 1—3 台、4—5 台、6—7 台、8 台、9—10 台各由一台整流器供电。第 1—8 台的出水浓度由手动调节电流。第 9—10 两台,使用盐量计、调节器、可控硅整流器组成浓度自控系统,自动调节电压,使产品水浓度控制在 450—550mg/L^[9]。

西沙淡化站已运行 10 年,其间大修过一次,运行数据见表 8-7。

表 8-7 西沙海水淡化站运行数据

组别	台别	电流 (A)	电压 (V)	压力(MPa)				流量(m ³ /h)				含盐量(mg/L)		水温 (℃)
				淡水	浓水	极水	框水	淡水	浓水	极水	框水	进口	出口	
第一组	1	155.0	162	0.107	0.097	0.103	0.105	10.4		7.5	0.7	30 876	24 277	32
	2	158.0	162							×2	×2	24 277	16 583	
	3	148.0	162									16 583	9 711	
	4	75.0	110									9 711	6 275	
	5	55.0	110									6 275	3 860	
第二组	6	36.0	75	0.124	0.105	0.110	0.110	9.0	7.2	7.5	0.9	3 900	2 700	34
	7	27.0	75						×2	×2	×2	2 700	1 650	
	8	17.0	70									1 650	1 090	
	9	9.5	60									1 090	710	
	10	7.0	60				8.4			7.1	710	450		

2. 脱硼^[10]

海水中的硼主要以正硼酸形式存在。大洋海水含硼量平均为 4.6mg/L。近海由于受地表水影响含硼量较低,如青岛大公岛海域含硼为 3.9mg/L。 H_3BO_3 电离常数的文献值是 $k_1=7.3\times 10^{-10}$, $k_2=1.8\times 10^{-13}$ 。由于电离度很小,所以在电渗析过程中难以去除(表 8-8,8-9)。从表 8-9 可以看出,西沙海水淡化站电渗析淡化水含硼 4.6mg/L。除硼、溴在我国饮水卫生标准中未提出外,其他微量元素都符合饮水卫生标准。

对于电渗析淡化水饮水卫生问题国内外都进行过许多实验研究。1972 年前苏联对奥木斯克区一国营农场居民进行调查,这些居民长期饮用含硼 4.56mg/L 的井水,结果发现居民的胃液酸度下降,儿童大便中的肠激酶活性显著降低。1975 年前苏联对海洋调查船上饮用电渗析淡化水两个月的 8 名人员进行检查,未发现被试验者的健康受到不良影响。1978 年上海第二军医大学曾在海岛进行了一次调查^[11],对饮用含硼量 2.23—3.32mg/L 的电渗析淡化水的 26 名人员进行各项健康检查,发现被试验者平均每人每升尿液中含硼量增加 5.74mg,其他检查指标未发现与调查前有明显差异。他们认为电渗析淡化水可作为饮用水短期应用(3 个月以内),长期饮用必须脱硼。联合国卫生组织规定了饮用水中硼含量不超过 1.0mg/L,我国饮水标准虽没有硼的指标,为对饮水者健康负责,仍研制了一套脱硼装置,使淡化水的硼含量从 4.6mg/L 降到 0.5mg/L 以下。

表 8-8 电渗析进出水水质^[2]

项目	原水浓度(mg/L)	淡水浓度(mg/L)	浓水浓度(mg/L)
Na^+	3 080	1 230	48 600
Ca^{2+}	31	10	640
Mg^{2+}	18	7	39
K^+	3.1	1.1	58
Cl^-	1 460	660	21 600
HCO_3^-	73	48	437
SO_4^{2-}	4 250	1 640	69 600
NO_3^-	208	93	3 560
TDS(180℃)	9 330	3 840	148 000
pH	9.0	8.4	8.7
Se^{2+}	0.34	0.14	5.2
St^{2+}	0.30	0.1	6.8
B	15	14	18

表 8-9 西沙电渗析海水淡化站水质卫生检验数据

	硼 (mg/L)	溴 (mg/L)	氟 (mg/L)	砷 (mg/L)	铅 (mg/L)	锌 (mg/L)
海水	4.75	65.7	1.2	未检出	—	0.145
电渗析浓水	4.85	107.8	1.4	—	0.1	1.130
电渗析淡水	4.60	1.6	0.4	—	—	0.125

电渗析淡化水脱硼采用 564 型硼特效树脂,设计为单床顺流再生工艺流程(图 8-9)。

564 型树脂理化性能如下:

酸、碱交换容量	2.4—2.7meq/g(干树脂)
硼交换容量	3.3mg(B)/ml(湿树脂)
比表面积	16m ² /g(干树脂)
表观密度	0.74g/ml(湿树脂)
湿真密度	1.07g/ml
含水量	55%左右
粒度范围	—16—+50 目

主要设备:稀酸储槽,聚丙烯制,容积 850L;废酸储槽,聚氯乙烯制,容积 1 000L;1½BA-6 型离心式清水泵;25FB-25 型耐腐蚀离心泵。

不锈钢离子交换塔,内径 0.8m,内装 600L564 型硼特效树脂。

固碱溶解槽,碳钢内衬橡胶,容积 550L;

稀碱储槽,聚丙烯制,容积 1000L;

输液管道大部分为聚丙烯材料,固碱采用循环喷射法溶解,浓硫酸采用喷射吸液泵稀释,稀酸、碱溶液用耐腐蚀离心泵输送。

进入离子交换塔的吸附原液为电渗析淡化水,含硼量为 4.6mg/L,温度 25—29℃,pH 值为 7.5,总含盐量 400—600mg/L。电渗析淡化水由清水泵以 8m³/h 的流量打入固定床离子交换塔顶部,顺流而下,经过离子交换树脂层,水中的硼被树脂吸附,脱硼产品水流入贮水池。以 0.5mg/L 为穿透点,每隔 5h 从流出液中取样分析含硼量,当交换塔流出液中的硼浓度达 0.5mg/L 时,停止进水,进行再生操作。

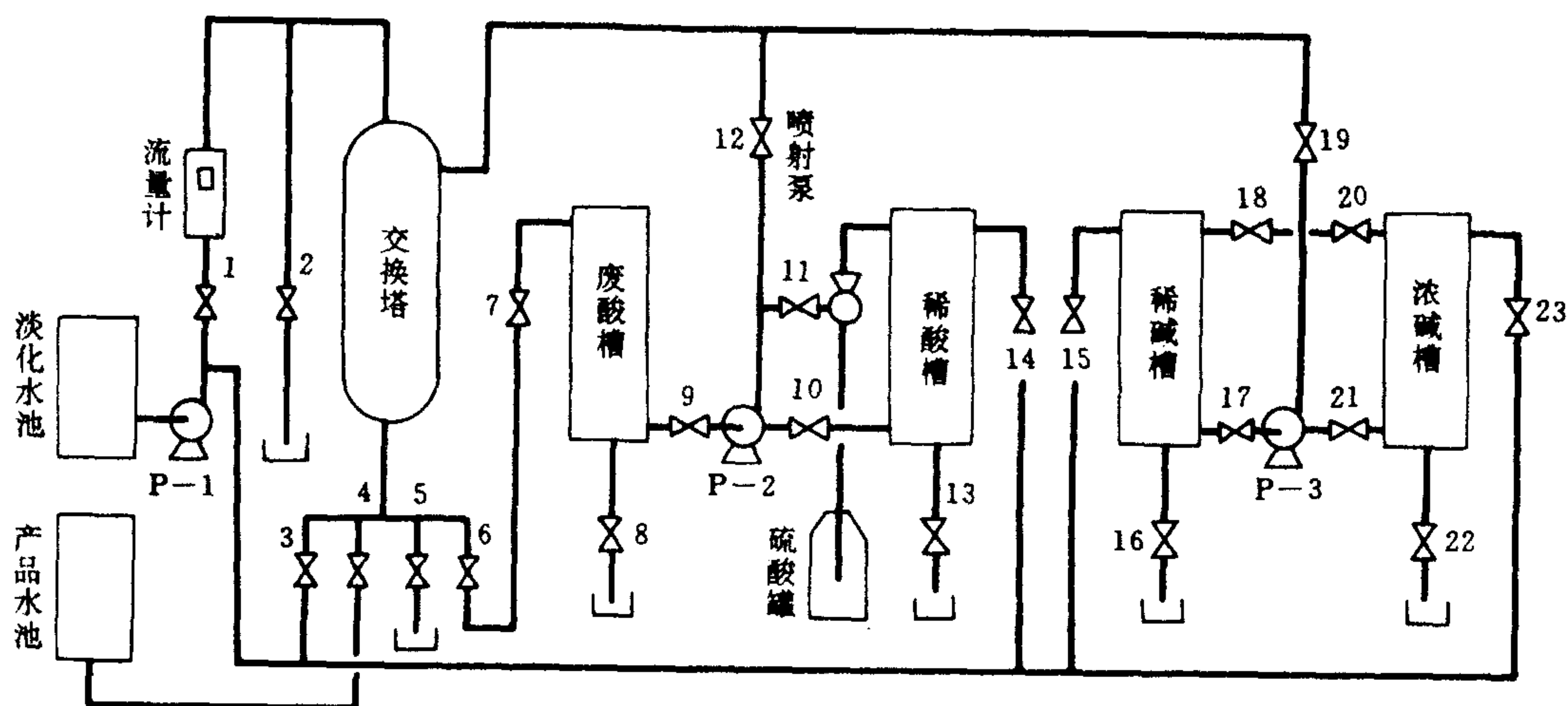


图 8-9 脱硼系统流程图

- | | | | |
|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 1. 流量计进水阀; | 2. 反洗水排出阀; | 3. 反洗水进口阀; | 4. 产品水出口阀; |
| 5. 正洗水排出阀; | 6. 废酸排出阀; | 7. 废酸槽进口阀; | 8. 废酸槽排污阀; |
| 9. 废酸进泵阀; | 10. 稀酸进泵阀; | 11. 稀酸回流阀; | 12. 酸泵出口阀; |
| 13. 稀酸槽排污阀; | 14. 稀酸槽配水阀; | 15. 稀碱槽配水阀; | 16. 稀碱槽排污阀; |
| 17. 稀碱进泵阀; | 18. 稀碱回流阀; | 19. 碱泵出口阀; | 20. 浓碱回流阀; |
| 21. 浓碱进泵阀; | 22. 浓碱槽排污阀; | 23. 浓碱槽配水阀 | |

P-1 清水泵; P-2 酸泵; P-3 碱泵

图 8-10 为第一周期(新树脂未加处理直接使用)和第二周期的吸附曲线。可见达到含硼 0.5mg/L 穿透点时,处理水量可达 625 床体积,与小试验结果一致,与美国 Amberlite IRA 743 硼特效树脂的小试验结果相同。

负载树脂要用强酸才能解离硼醇络合物,洗脱硼,并恢复醇基的取代能力。由于树脂含有胺基,用酸再生时每个胺基得到一个质子,所以还必须用碱中和胺基上的质子,恢复自由胺基的形式,才能恢复树脂对硼的交换能力。1L564 型树脂需要 50g H_2SO_4 和 40g NaOH 再生,洗脱液中硼的最高浓度接近 2g/L。再生过程中酸、碱液和冲洗水总量不超过 10 床体积,产水率达 98%以上。

负载树脂的再生按如下顺序进行。先将 2N 硫酸打入离子交换塔,接着以 $3m^3/h$ 的流量引入电渗析淡化水排出硫酸,流出液的酸度较高部分接收在废酸槽中,其余排入废液池,当流出液的 pH 值为 2—3 时,停止进水,将 1N NaOH 溶液送入离子交换塔,使树脂恢复游离胺基,同时中和树脂床中的残余酸。接着以 $3m^3/h$ 流量的电渗析淡化水排出残余碱,接收一部分流出液用于下次配碱,大部分排入废液池与废酸中和后排入海中,当流出液的 pH 值达 8h,停止进水,再生结束。在再生过程中,每隔 2min 取一份样品,分析其含硼量和酸碱度。

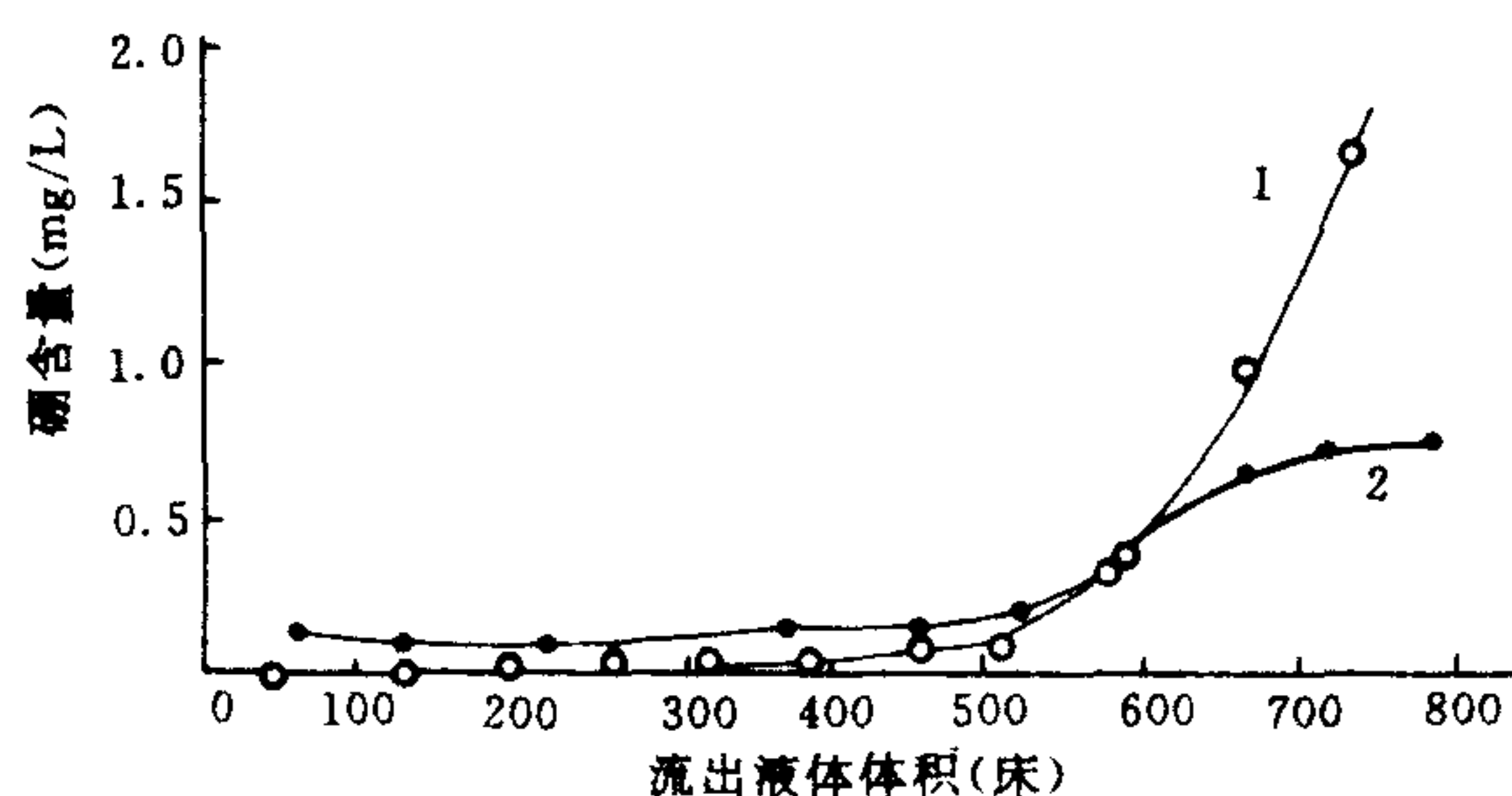


图 8-10 吸附硼的曲线

1. 第一周期;2. 第二周期

为了保护海岛不受酸、碱性废水的污染,尽量做到中和排放。将硫酸淋洗废液接收储存,待下一周期淋洗再生前将其通过树脂床,氢离子被树脂中和后以中性溶液排入海中,这样还可节省部分的再生用硫酸。再生时的碱性流出液,高浓度部分接受储存,用于配制下一周期再生用的碱液,其余部分排入废水池与废酸中和后排入海中。

单床离子交换脱硼的综合工艺条件列在表 8-10。

表 8-10 单床离子交换脱硼工艺条件

产水能力(m^3/h)	8.0
树脂体积(m^3)	0.6
交换柱内径(m)	0.8
树脂层高度(m)	1.2
周期时间(h)	46.7
每周期处理水量(m^3)	375.0

(续表 8-10)

再 生	反 洗	用水量(m ³)	1.2
		流量(m ³ /h)	6.0
		时间(min)	12.0
	洗 脱	耗 2N 硫酸量(m ³)	0.3
		流量(m ³ /h)	3.0
		时间(min)	6.0
	排代酸	用水量(m ³)	1.2
		流量(m ³ /h)	3.0
		时间(min)	24.0
	碱中和	耗 1N 氢氧化钠量(m ³)	0.6
		流量(m ³ /h)	3.0
		时间(min)	12.0
	排代碱	用水量(m ³)	2.4
		流量(m ³ /h)	3.0
		时间(min)	48.0
一周期总时间(h)			48.4
一年工作周期数(按 300d)			146.3
一周期得水率(%)			>98.0
一年净得水量(m ³)			54 862.0

二、野岛海水淡化站^[12,13]

1974 年 9 月在日本山口县防府市野岛建成了淡水产量为 120m³/d 的电渗析海水淡化站,供岛上 800 居民生活用水。这个淡化站产水量较少,设计了循环式脱盐流程,并实现了全自动无人操作。基本设计数据如下:

(1) 装置

制造厂	旭化成化学工业公司
类型	电渗析
运转	全自动
产水量	120m ³ /d
原水	标准海水 TDS35 000mg/L
淡水	TDS<500mg/L, Cl ⁻ <200mg/L
水回收率	50%—60%
电源	6600V, 三相 60Hz
耗电量	16.21kW·h/t 淡水

(2) 电渗析器

型号	SS-O(日本旭化成工业公司)
形式	压滤式
脱盐方式	批量循环式
离子交换膜	ACIPLEX K-101 和 A-101
膜尺寸	1.3×1.3m
膜有效面积	1.4m ² /张
膜对数	400 对

膜间距 0.75mm
 线速度 8cm/s(淡水)
 3cm/s(浓水)

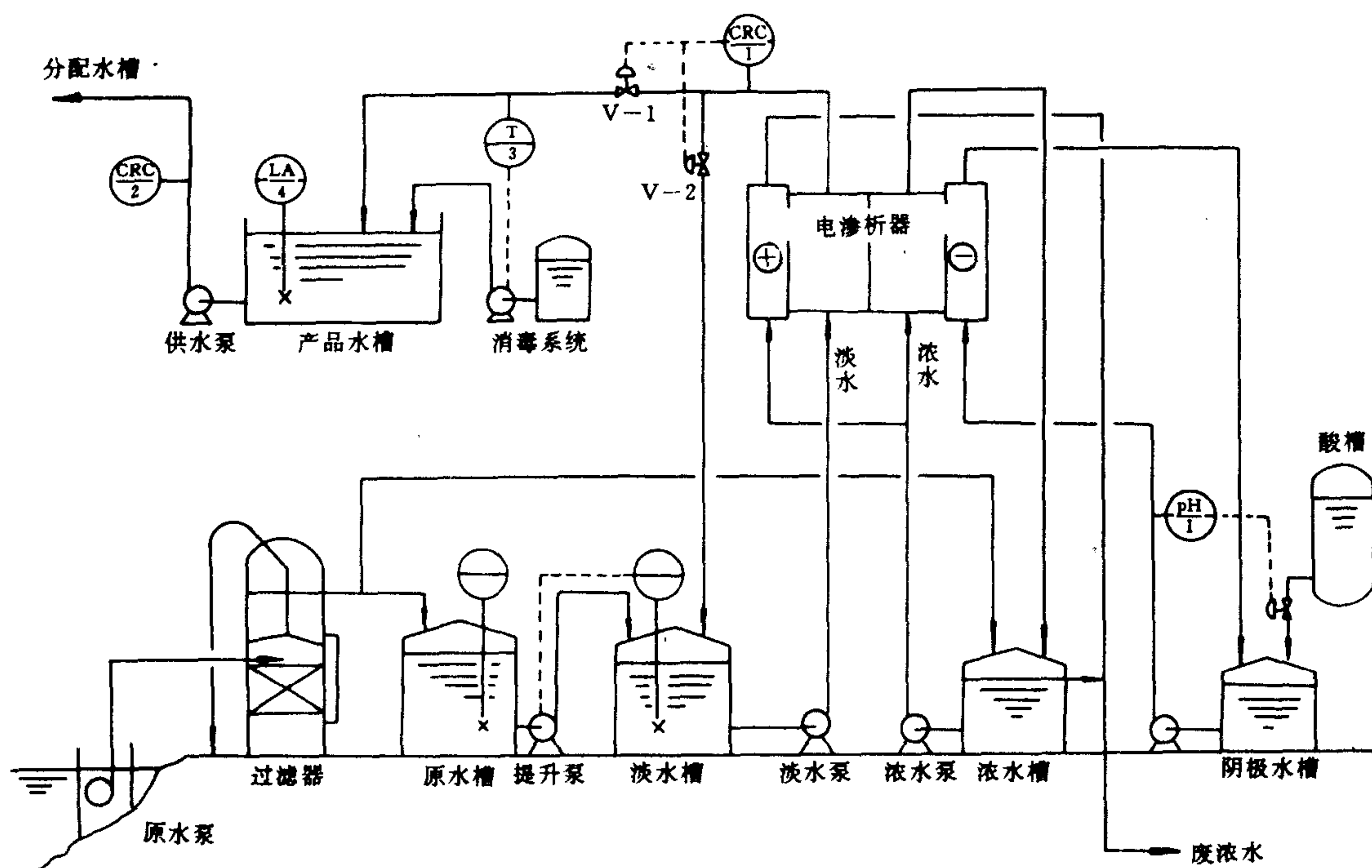


图 8-11 淡化站工艺流程图

图 8-11 为淡化站工艺流程图。图 8-12 为设备平面布置图。海水由浸在海里的取水泵将海水送入砂滤池。该砂滤池是自动反冲洗的, 滤过的海水储入原水槽, 再通过二级纤维布过滤用提升泵送入淡水槽, 直到规定的水位高度为止。淡水槽是淡水循环槽, 用淡水泵将水送入电渗析器, 经过部分脱盐以后, 再通过阀门 V-2 返回该淡水槽。在循环脱盐过程中阀门 V-1 是关闭的。在循环过程中浓度由电导仪 CRC-1 控制, 当电导率低到预定的指标, 即相当于 TDS500mg/L 时, 自动启开阀门 V-1, 关闭阀门 V-2, 合格淡水流入产品水槽, 同时投加 NaClO 予以消毒。这样就完成了一个批量的循环。当淡水流入成品水槽时, 淡水槽水位逐渐下降, 当降到预定点时, 自动开启提升泵, 将原水槽水的海水打入淡水池。防止将海水打入成品水池以及尽可能多地将存留在电渗析器和管道内部的淡水打入成品水池, 是靠电导仪 CRC-1 控制的, 为此安装了一个计时器, 控制阀门在海水打入淡水槽滞后的一段时间进行启闭转换。CRC-1 在运行中作为一个安全装置, 当计时器失灵时, 全水站停止运行。成品水槽容量是 90m³, 用配水泵将成品水再提升到设置在山顶的配水池中, 靠重力流向居民家庭。

一部分砂滤后的海水送往浓水槽, 保持浓水循环槽的浓度不至过高。一部分浓水作阳极水, 阳极流出水与浓水溢流水一起排出室外。阴极水循环应用, 用 98% 的硫酸进行酸化, 以防止阴极沉淀。

设备运转是全自动化的。供水泵的开动和停止是由山上配水池的水位控制的。淡化器的运转与停止是由成品水池的水位控制进行的。这样车站可以根据用水量的变化而自动控制运行。考虑到当地经常用电不足,所以设计了一套在停电后能自动开启运行的控制装置,另外,除海水取水泵以外,所有其他水泵都有一台备用。这样虽增加了初始投资,却提高了系统的可靠性。车站的运行情况在 1km 以外的岛上渔民协会的办公室内由指示信号显示。有一位管理人员只需供应硫酸或次氯酸钠等化学药品或定期巡检就可以了,不需要经常值班。

该淡化站运行稳定,运行四年间产水量和产水水质没有变化。车站设置预处理设备的技术参数见表 8-11。水质分析结果见表 8-12。

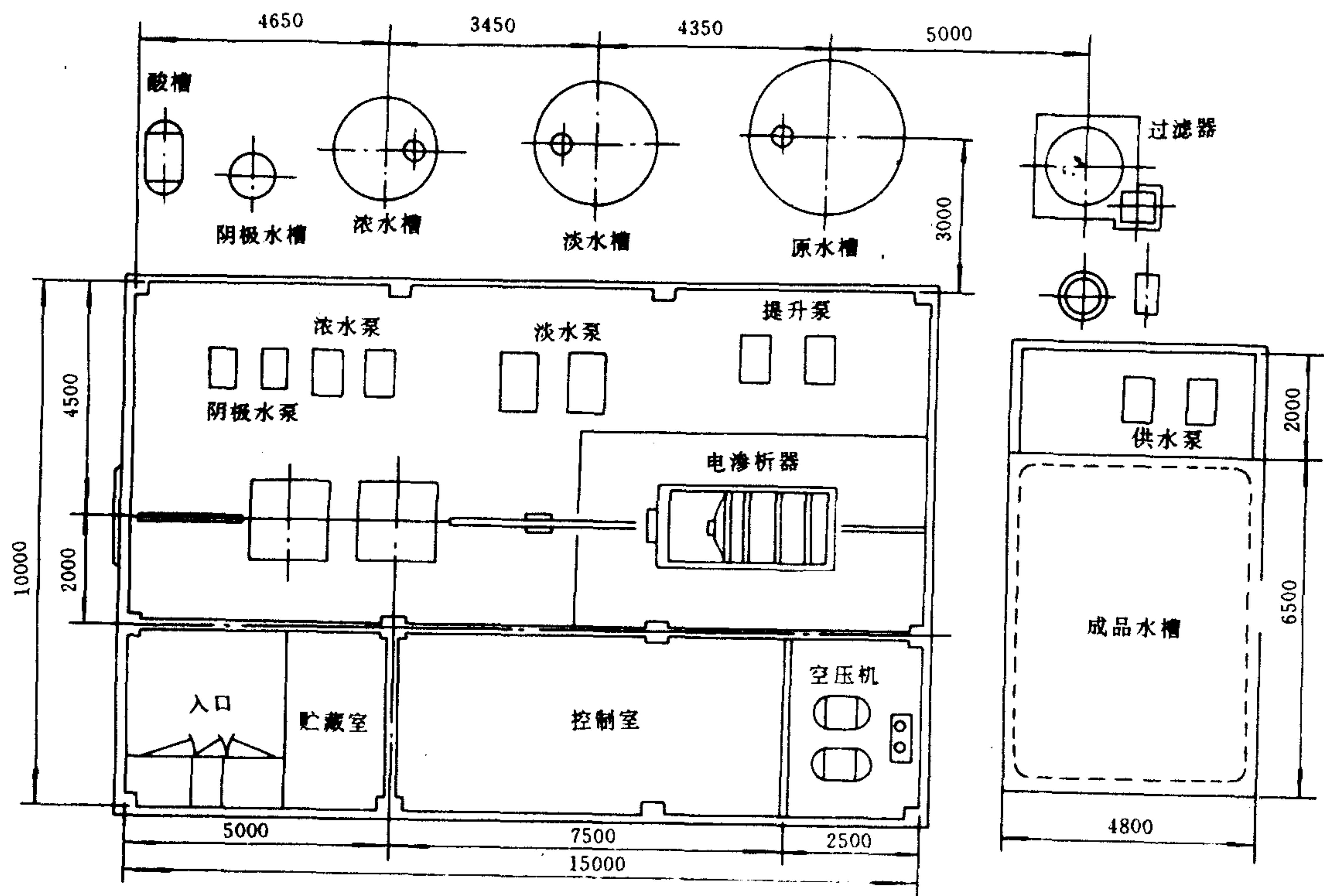


图 8-12 淡化设备平面布置图
(单位为 mm)

表 8-11 快速过滤器主要技术参数

本体尺寸:	Ø1700mm×H5400mm	
处理水量:	300m³/d	
填料高度:		
	粒度 0.5mm	700mm
	粒度 1—5mm	100mm
	粒度 5—12mm	100mm
	粒度 12—25mm	100mm
滤层流速:	7.5m/h	
反洗:	强制反洗(1次/12h)	

表 8-12 典型水质分析数据

项 目	原海水(mg/L)	产品水(mg/L)
TDS	35 080	479
Na ⁺	10 740	159
K ⁺	456	3
Ca ²⁺	368	2
Mg ²⁺	1 262	7
Cl ⁻	18 861	184
SO ₄ ²⁻	3 260	108
HCO ₃ ⁻	368	16
总硬度	6 140	34
Fe	0.04	0.02
Mn	未检出	未检出

第五节 苦咸水脱盐场地

电渗析技术最早成功地应用于苦咸水脱盐制取饮用水。1954 年世界首台商品化电渗析装置交付阿拉伯-美国石油勘探队应用。1959 年在南非 Geduld 地区金矿建成了令人瞩目的产水量为 10 910m³/d 的电渗析脱盐现场,用于处理矿坑废水,并认真总结了装置设计和运行管理的经验。至 60 年代,电渗析开始在苦咸水脱盐中大规模应用。1984 年美国 Ionics 公司在中东炼油厂建造了日产淡水为 24 000m³/d 的世界上最大的电渗析脱盐场地。这个场地采用 EDR 装置,流程设计为河水^{加氯}→混凝、澄清池→双层滤料滤器→活性炭滤器→清水池→热交换器→电渗析(6 系列),原水回收率为 80%。我国 1965 年在成昆铁路上安装了第一台小型苦咸水试用装置。70 年代以后开始推广应用,相继建成了数十个中型苦咸水脱盐场地^[14]。以下介绍几个不同类型的脱盐场地,这些场地在设计上具有不同的特点。

一、大型苦咸水脱盐场地^[15]

利比亚班加西市建有一座大型电渗析脱盐场,淡水产量为 19 200m³/d,供该市居民生活用水。这个场地 1969 年开始建造,1973 年正式投入运行。工程由英国 William Boby 公司中标承建。

1. 工艺路线的选择

班加西市为利比亚第二大城市,生活用水来源于附近的深井水,由于地下水的大量开采,引起海水渗漏,使水中含盐量以每年 10% 的速度升高,至 1968 年达到生活用水不能容许的程度。市政当局决定建一座产水量 800m³/h 的脱盐场(高峰需水量的 80%),供该市大部分时间用水,夏天用于高峰季节还需将井水和淡化水混合应用。水质设计的依据见表 8-13。

根据设计水质的要求,承建者曾对离子交换和电渗析两种工艺过程进行了论证。以阳树脂加弱阴树脂连续逆流离子交换工艺处理这种水在技术上是可行的。生活用水与锅炉水软化要求不同,这种应用允许较高的离子漏失,硫酸再生的化学效率较高,废水排放量也较少。废水排放量受硫酸钙饱和点的控制。

表 8-13 水质设计依据

分析项目	深井水(mg/L)	淡化水要求(mg/L)
TDS(120℃)	1 980	650
总碱度(CaCO ₃)	200	
CO ₃ ²⁻ (CaCO ₃)	40	
HCO ₃ ⁻ (CaCO ₃)	160	
总硬度(CaCO ₃)	580	200
Cl ⁻	780	250
SO ₄ ²⁻	280	
Ca ²⁺	184	
Mg ²⁺	396	
Na ⁺	480	
铁	0.15	
锰	无	
SiO ₂	36	
耗氧量	8.0	
浊度	4	
pH	8.5	

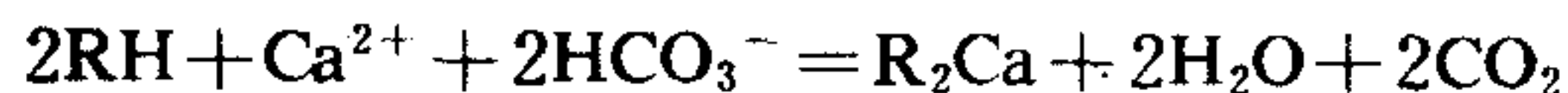
然而,若设计一套处理水量为 546m³/h 的逆流离子交换装置,生产水再与 254m³/h 的原水相混合,达到产水量为 800m³/h,从表 8-13 中离子组分来看,则 Cl⁻ 已经达到淡水所要求的 250mg/L 的临界值。若再设想以 20% 的过量硫酸再生,能使原水完全软化,那末理论上消耗浓硫酸为 86kg/h,再加过量 20%,则消耗浓硫酸为 103kg/h,或 2.5t/d,因此在场设计必须考虑输送浓硫酸的设备,以及贮存一个月至少 100t 浓硫酸的贮罐,还需要 1—2 辆油车将酸从港口运到 16km 外的现场。班加西每年都有一段较长的时间,因暴风雨不能出港,因此一个月的酸贮存实际上是不够的。

对于弱碱树脂来说,随着苛性钠、苏打或氨再生剂的使用,也会出现类似锅垢的问题。

总起来看,采用离子交换工艺似乎是一个较经济的方案,但对于这样大规模的装置,会出现许多处理化学药品的问题。因此这不是一个现实的方案,最后选定了如下叙述的电渗析脱盐工艺,设计流程为井水→弱羧酸阳离子交换→电渗析→后处理→生活用水。

鉴于原水中暂时硬度和 SO₄²⁻ 含量较高,为了提高原水回收率,又不使浓水室中产生沉淀结垢,在原水进入电渗析器前,采用弱羧酸阳树脂预软化,其有以下优点:

(1)羧酸树脂与阳离子的交换顺序是 Ca²⁺ > Fe²⁺ > Mg²⁺ > Na⁺,交换过程主要除去 Ca²⁺ 和少量的 Mg²⁺,并除去 HCO₃⁻ 碱度。HCO₃⁻ 转化为可溶性 CO₂。



这样原水中总离子含量就减少了,减少的量相当于原水中碱度的量。又因为树脂主要除去 Ca²⁺,这样就减少了形成 CaSO₄ 沉淀的危险,可使浓水浓度提高到一个较高的程度。

(2)Ca²⁺, Mg²⁺ 及 HCO₃⁻ 比 Na⁺, Cl⁻, SO₄²⁻ 迁移性能要差,预先除去这些迁移性能较差的离子,可允许电渗析使用较高的操作电流密度,获得较高的脱盐率。

(3)弱的羧酸树脂再生容易,稍有过量的酸存在,就可以有效地再生,再生费用较低。

这里还应指出,预处理方案的原论证认为,地下水较清洁,浊度不高,弱酸树脂也可以兼起部分过滤作用,因此设计方案没有采用过滤措施。直至开车后才发现,原水悬浮物穿过离子交换器,部分淤塞于膜堆内,给运行带来障碍,加之其他原因,迫使该场地停止运行,增建了过滤设施。

2. 电渗析器

本场地采用 WD15-2 型电渗析器(表 8-14), 配装日本德山曹达公司生产的阳离子交换膜和旭硝子公司生产的阴膜(表 8-15)。每台电渗析器含有 300 个并联的膜对, 并设置两个进水管和两个出水管, 以保证配水均匀。出于维修方便考虑, 又将 300 个膜对分成 6 个次单元。每个次单元膜堆含 50 个膜对。一旦某台电渗析器发生故障, 可用探测器快速测出发生故障的部位, 停止运行, 将预先装好的次单元膜堆调换进出, 整个过程只需要 1h。这些换下来的次单元膜对, 可利用空暇时间检修。

现场共安装 32 台电渗析器, 分成 16 个并行的系列, 每系列有两台串联便将原水淡化为生活用水。这样总共有 9600 个膜对, 膜面积为 14 400m²。

表 8-14 WD 15-2 电渗析器

隔板尺寸	500mm×1 500mm
离子交换膜	阳膜 Neosepta CL-2. 5T 阴膜 Selemion AMV
膜对数	300 对
脱盐率	45%—50%
处理水量	50m ³ /h
膜更换率	<10%

表 8-15 离子交换膜性能

	Neosepta CL-2. 5T	Selemion AMV
基 材	PVC	PVC
厚 度(mm)	0. 20	0. 13
面电阻(Ω·cm ²)	3	4
爆破强度(MPa)	0. 3—0. 4	0. 4—0. 7
迁移数	0. 98	0. 95
交换容量(meq/g)	1. 7	1. 5

3. 工艺流程和场地布置

原设计流程和场地布置如图 8-13, 14 所示。该场地在流程设计与场地布置方面充分注意了运行管理的灵活和设备维修的方便, 值得我们在设计时参考, 以下着重叙述这方面的情况。

(1) 将 32 台电渗析器安放在 8 个相同的滑轨上, 每个滑轨支撑两个系列, 即 4 台电渗析器。因现场组装条件比较差, 这样可使电渗析器在制造厂安装并进行测试, 然后通过滑轨运到现场。同时也便于电渗析器的维修更换。在主滑轨线之间设有侧线, 提供了电渗析器到达每个定位位置的捷径。

(2) 每个系列都有独立的控制台, 台上设有流量调节阀、流量和压力指示仪表。这样, 任一系列的运行或关闭并不影响其他系列。

(3) 使用弱酸树脂交换进行原水预软化以后, 浓水沉淀结垢的现象大大减少, 但偶然事故却难以避免, 为此, 在每个系列都设有回流管路和开关装置。

(4) 使用无级可调整流器, 操作需要电压为整流输出电压的 2/3, 剩余电压用于处理短期故障。每个系列的出水电导率升高, 超过了规定的范围, 全自动发出报警信号。

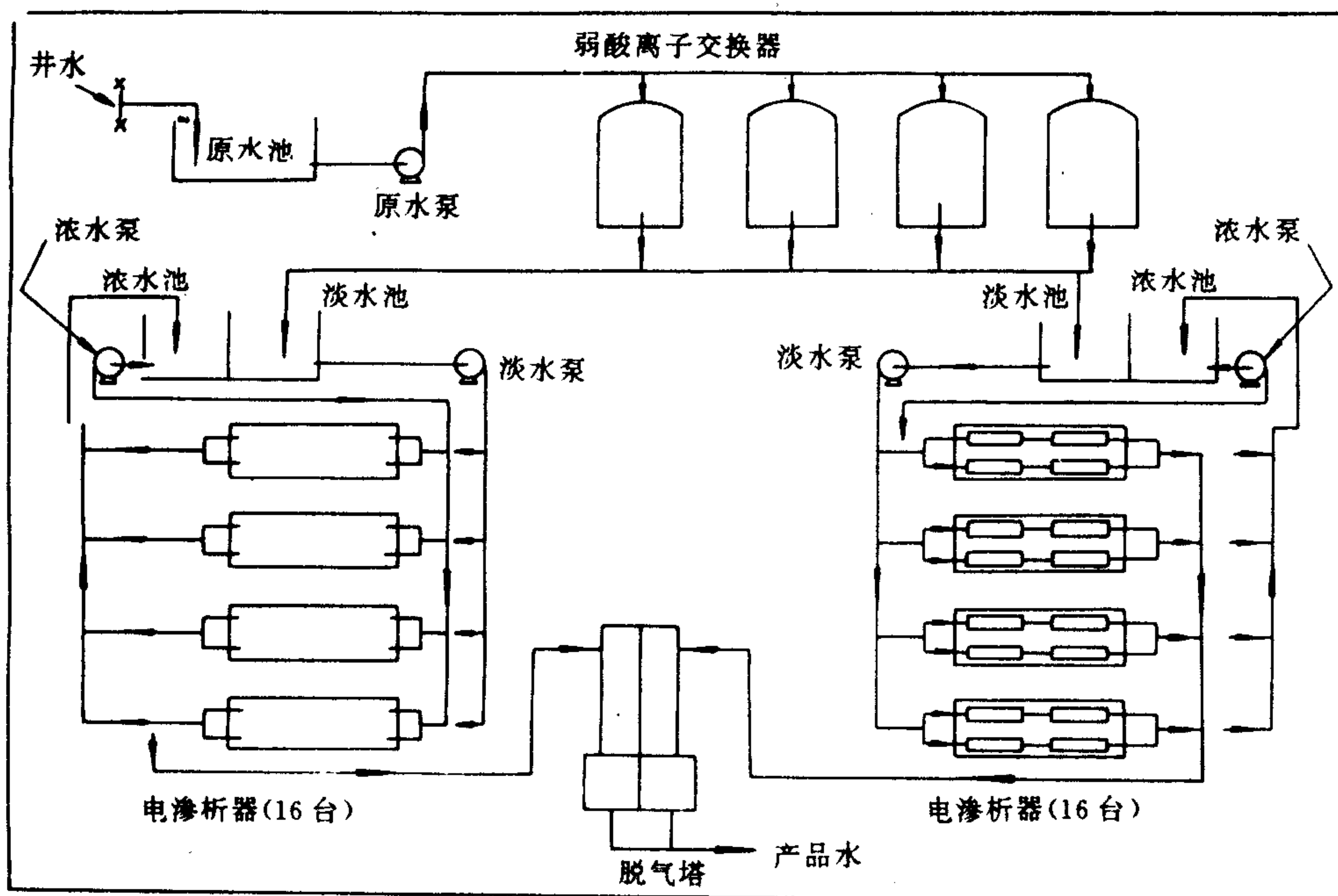


图 8-13 班加西 19 200m³/d 脱盐工艺流程图

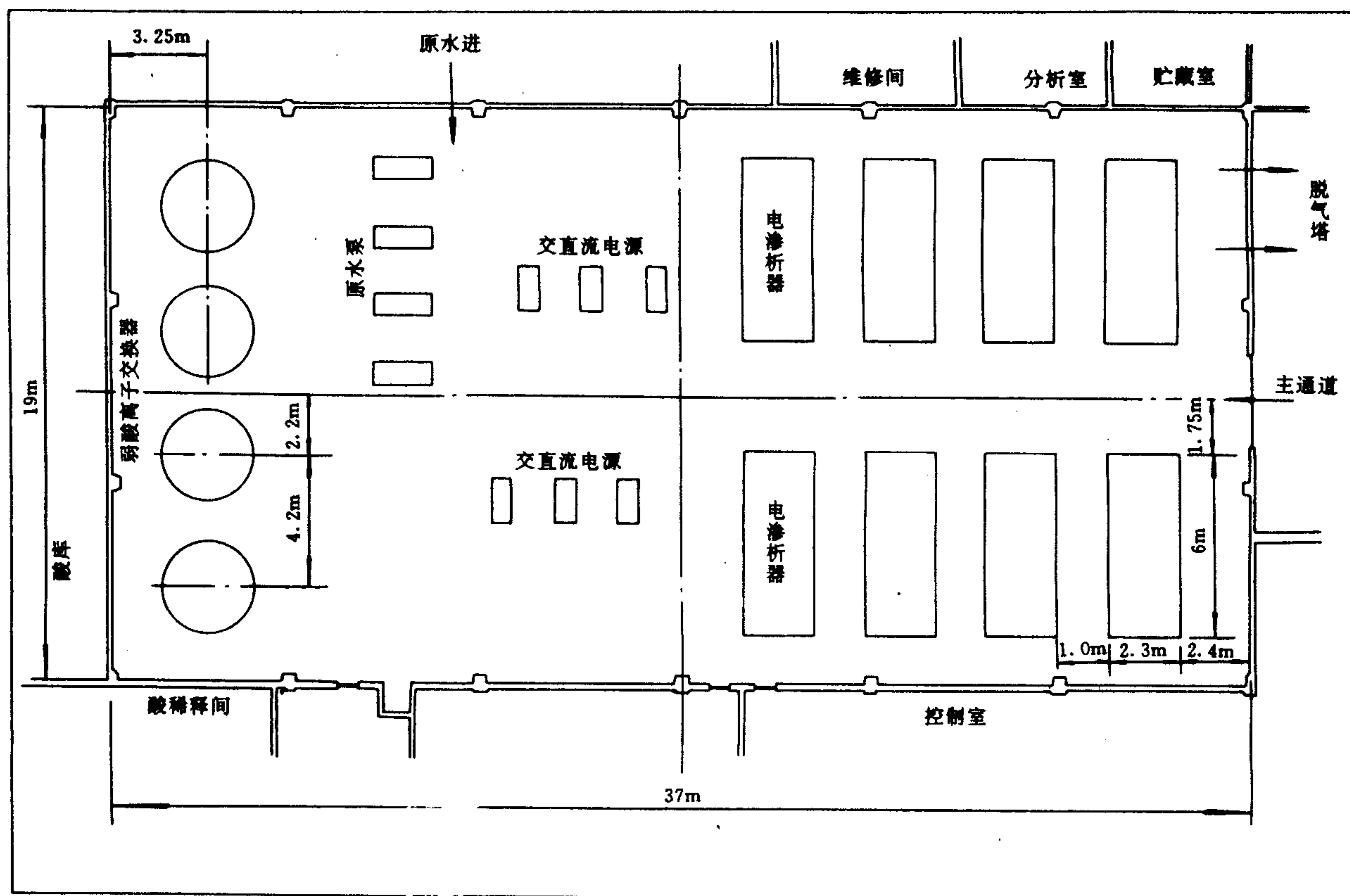


图 8-14 班加西 19 200m³/d 脱盐场地布置图

(5)在原水预软化过程中,采用连续逆流弱酸树脂交换器。这种过程往往因一个小的故障引起装置全部停车。为此设计为4个并联的交换器,即使一个发生故障,其他3个仍能运转,以维持生产。

从饮用水质量要求,在流程中增加了后处理工艺。该制水流程使电渗析出水含有过高的 CO_2 ,将电渗析出水送入脱气塔脱除 CO_2 ,并向脱气塔中加入石灰浆以提高pH值,同时向脱气塔鼓入空气,这样可使水中保持一定的 CO_2 。这种水与石灰中和后,水中将产生一些碳酸氢盐,又使水变得更加可口。

电渗析排出的废水约占总进水的8%,设计铺设耐腐蚀管道将废水排入大海。由于废水中硫酸钙几乎达到饱和的程度,在输送管道中会发生沉淀,所以在输送管道中设有苦咸水冲洗的管路,并分段设置用于检查的暗井。

二、中型苦咸水脱盐场地

1. 布林迪西苦咸水脱盐示范工厂^[16]

在意大利东南部,有丰富的含盐量为5—6g/L的苦咸水资源,而可供饮用的水却十分短缺。1972年4月在该地区的布林迪西市建成了产水量为6 000m³/d的苦咸水脱盐示范工厂,产水作为该市生活用水的补充水。该示范厂采用了独特的工艺流程:原水→弱酸树脂→强酸树脂→电渗析→强酸树脂→弱碱树脂→脱 CO_2 →生活用水。其特点是电渗析脱盐段操作电流密度高,整个系统操作运行灵活,适当改变运转流程,可将不同的原水淡化为合格的饮用水。工艺流程示意由图8-15所示,整个流程可分为四个段,电渗析段和电渗析段后的离子交换段为主体脱盐段。

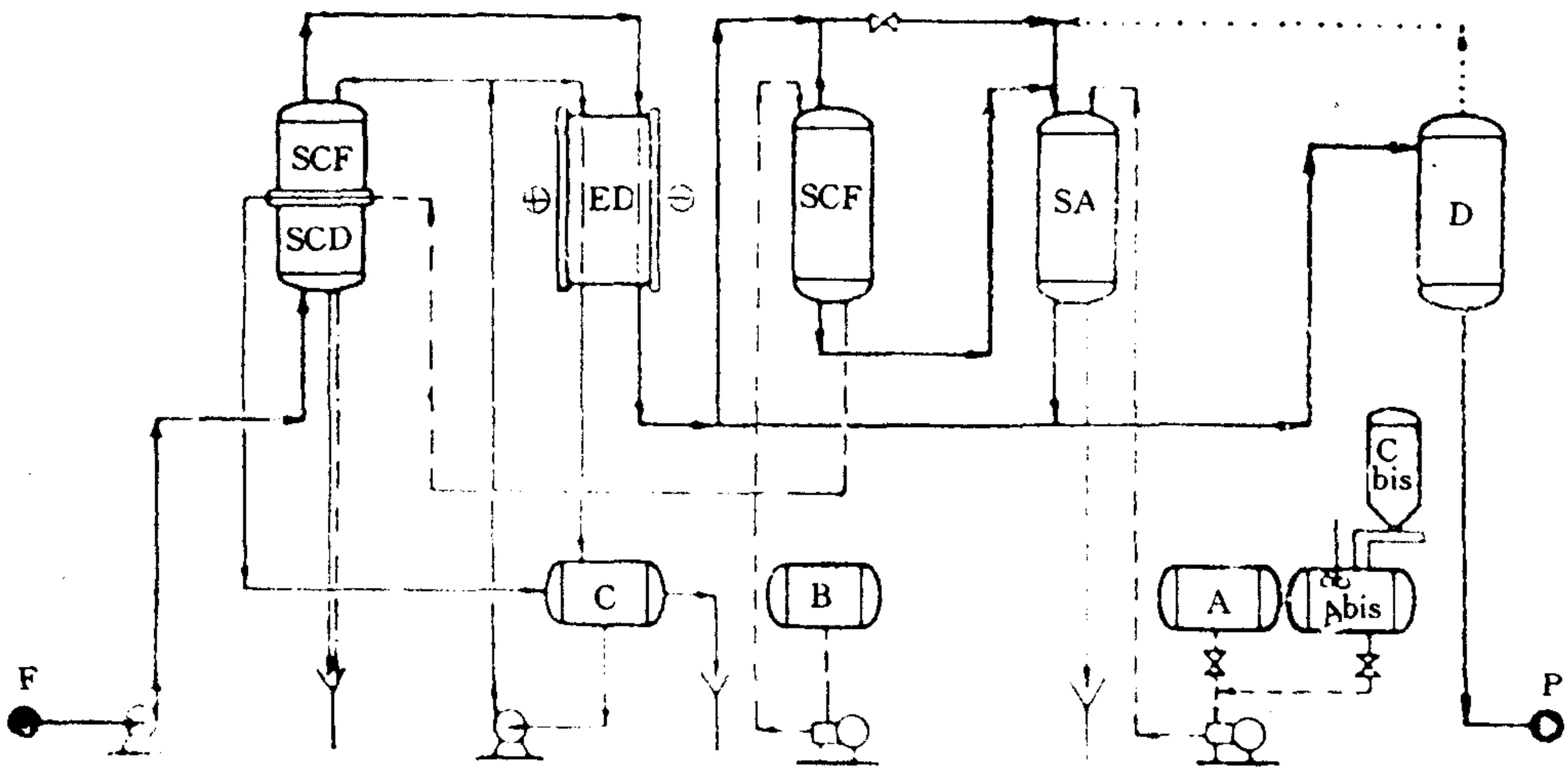


图 8-15 意大利布林迪西工厂流程

A: NaOH 贮存槽; ED: 电渗析器; — 产品水;
Abis: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 贮存槽; F: 进料苦咸水; 二氧化碳;
B: 酸贮存槽; P: 产品水; — · — 酸再生剂
C: 浓缩物贮存槽; SA: 阴离子树脂; — — — 碱再生剂;
Cbis: 石灰液贮存; SCD: 弱酸性阳离子树脂; --- 浓缩物
D: 除二氧化碳器; SCF: 强酸性阳离子树脂

电渗析前置离子交换段为原水预处理段。原水首先进入羧酸阳离子交换器以除去全部 HCO_3^- 和部分 Ca^{2+} , Mg^{2+} , 接着进入 Na^+ 型磺酸阳离子交换器, 将原水中剩余的 Ca^{2+} , Mg^{2+} 基本上置换成 Na^+ , 使原水中的主要成分变为 NaCl 。两种树脂的用量比取决于原水中碱度与硬度的比。羧酸阳树脂用少量的酸就可以转换成 H^+ 型, 再生羧酸树脂的用酸量低于过去常用的向电渗析浓水加酸调节 pH 的量。磺酸树脂用电渗析浓水中的 NaCl 再生成 Na^+ 型。原水经过前置离子交换以后, 含盐量大约降低了 10%, 而且降低的全部为硬度和碱度离子, 因此下段电渗析过程中阴膜上的极化沉淀现象将大大减轻。 Ca^{2+} , Mg^{2+} 置换成 Na^+ 也降低了过程电阻, 即减少了脱盐过程的功率消耗, 同时允许电渗析在较高的操作电流密度下运转, 以获得较高脱盐率。

第二段为电渗析脱盐段, 用于脱除前置离子交换段出水中大约 55%—60% 的盐分, 这样使用单台电渗析器就可以完成, 出水含盐量高于饮用水指标。这种流程设计是为了减少电渗析器的串联台数, 减少膜面积, 并使脱盐的功率消耗维持在可接受的范围内。

为了比较技术和经济数据。示范厂并联安装 7 台两种型号的电渗析器, 其中美国 Ionics 公司制造的 Mark III 型 6 台、日本旭化成公司制造的 SV-100 型 1 台(见表 8-16)。两种电渗析器都能在极高的电流密度下运转, 操作电流密度甚至可为常规操作电流密度的 4—5 倍。电渗析脱盐段在稳定运行条件下的耗电数据见表 8-17。

表 8-16 电渗析器技术参数

项 目	Mark III	SV-100
每台级数	1	2
每台膜对数	310(最多 320)	130(最多 230)
浓水与淡水流速比	0.8	0.3
水回收率(%)	95	95
最大产水量(m^3/h)	45	90
隔板形式	冲格式有回路	网式无回路
实际流道宽度(mm)	10.1	1000
实际流道长度(cm)	366	100
隔板流道数	8	1
隔板厚度(mm)	1.0	0.75
阳膜牌号	61-CZL-183	Aciplex K-101
阳膜厚度(mm)	0.60	0.18
阴膜牌号	111-EZL-219	Aciplex A-101
阴膜厚度(mm)	0.60	0.14
膜尺寸(mm)	460×1000	1115×1115
有效面积(cm^2)	2960	9940

电渗析在运行后也发生了一些问题。Mark III 电渗析器在阴极室中曾发生有 CaCO_3 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的沉淀, 这是由于在过高的操作电流密度下仍使用较低的阴极冲洗水流所致。这一问题用阴极水加酸的办法已经消除。过量的酸在弱酸树脂再生时加以利用。另外, 大雨以后, 天然苦咸水中暂时存有较高的 SiO_2 胶体, 进入电渗析后, 沾污在阴膜的淡水面上, 使膜堆的

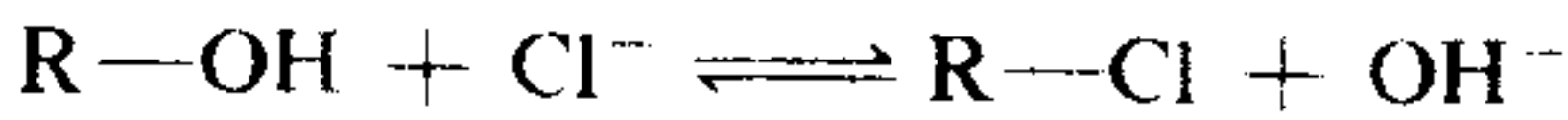
总电阻增加了 35%。曾对 Nepton 阴膜作了分析,表明电阻增加了 3 倍,50%的 SiO₂ 粘附在离子交换膜表面上,余下的 50%的 SiO₂ 进入膜体结构内部,使阴膜 30%的活性基被抑制。清洗阴膜和倒换电极极性可以克服这一问题。离子的反向迁移有助于膜上 SiO₂ 的电化学去除。采用监测和预处理措施,控制进水中 SiO₂ 的含量是解决这一问题的根本方法。

表 8-17 电渗析耗电数据

	单台产 水量 (m ³ /h)	总产 水量 (m ³ /h)	原水 浓度 (meq/L)	产水 浓度 (meq/L)	电压降/对膜(V)		操作电流(A)		耗电量*(kW·h/m ³)		
					级	二级	级	二级	一级	二级	水泵
SV-100	52	52	29.5	12.0	2.0	1.85	260	155	0.79	0.43	0.40
Mark II	33	198	29.5	12.7	2.4		54		1.45		0.40
总计		250	29.5	12.5					1.8		

* 电渗析耗电包括了整流损失,整流器效率为 90%。

第三段为离子交换脱盐段。电渗析出水先进入磺酸离子交换器,使水中阳离子含量低于饮用水的指标。如用电渗析脱除这些离子则需多串联一台。磺酸树脂用 6%的硫酸再生,因用树脂进行 Na⁺ 交换,这就不存在 CaSO₄ 的沉淀问题。再生流出的废酸用于前置羧酸阳树脂的再生。磺酸阳树脂交换器的出水再继续进入 OH⁻ 型叔胺阴树脂交换器,在阴离子交换器中去除强酸性阴离子:



上式为可逆反应,水中的 Cl⁻ 与 R-OH 树脂交换不可能完全。实际上水中含有 H⁺ 和 CO₂, H⁺ 来源于磺酸阳树脂交换器,CO₂ 来源于前置羧酸阳树脂交换器,H⁺ 和 CO₂ 与 OH⁻ 发生中和反应,并形成 HCO₃⁻,从而使 OH⁻ 型叔胺阴树脂的交换反应变为不可逆。原设计采用氨水再生阴树脂,为了避免排放废水中(NH₄)₂SO₄ 引起环境污染,仍用 NaOH 再生。原水脱盐至这一段后,水中阴离子基本上为 Cl⁻ 和 HCO₃⁻。

工艺流程的最后一段是脱除 CO₂。原水脱盐至第三段以后,水中硬度较低,HCO₃⁻ 含量又较高,可以引入电渗析段的出水与第三段出水相混合,以提高水中的硬度,又增加了成品水的产量。混合水再最后进入脱气塔,适当降低 HCO₃⁻ 含量,这样便可获得口味较好的饮用水。脱气塔脱出的 CO₂ 再引到叔胺阴树脂交换器中。

图 8-16 示出了流程中用 SV-100 型电渗析器时各段离子浓度和质量平衡的数据。在参阅这个图时注意各段的流量是不一样的。各段设备的代号同图 8-15,浓度单位为 meq/L。

该设计工艺流程具有很大的灵活性,电渗析脱盐段与其后的第三离子交换段可以并联应用,也可以串联应用,视原水含盐浓度而定。

这个苦咸水脱盐示范厂的原水浓度约相当于 2200mg/L,产水要求在 500—600mg/L,普遍认为直接用电渗析脱盐完全可以获得满意的经济和技术效果,原水经前置离子交换段脱除碳酸氢盐碱度和部分硬度后,电渗析也完全能够稳定的运行,国内外都有不少成功运行的实例。这个制水流程看起来应用设备比较繁杂,也有不少贮运和应用化学药品的问题。我国目前在苦咸水脱盐制取饮用水中没有这种流程设计。这个流程为不同设计方案的比较提供了十分有益的经济和技术数据。还需特别指出,单一电渗析流程脱盐,由于离子透过离子交换膜的迁移特性所决定,不能做到产品水中离子组分的调整。对于某种特定苦咸水,当电

渗析脱盐至总含盐量达到饮水标准时,未必每种组分离子都能达到标准,我国在用电渗析处理高 SO_4^{2-} 含量的水时就出现淡水中 SO_4^{2-} 过高的情况,采用这种示范流程就可以满意地解决。当然,为了除去过高的易沉淀离子,在预处理步骤中用化学处理的方法也是可以得到解决的。

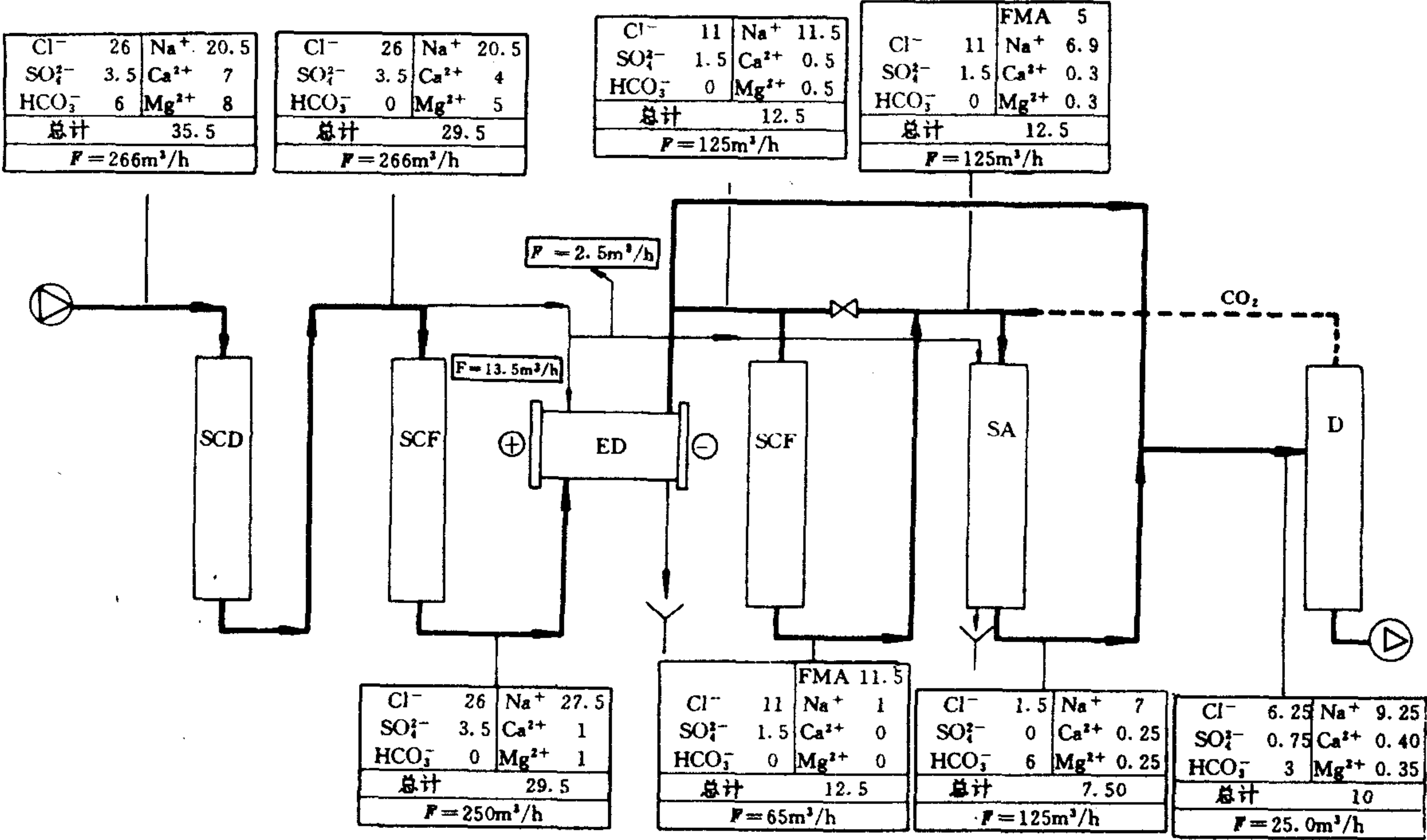


图 8-16 离子浓度和质量的平衡
(浓度单位 meq/L,设备代号同图 8-15)

2. 大岛苦咸水淡化站^[17]

1972 年在日本东京市伊豆大岛町神钢华道拉公司建造了产水量为 $1200\text{m}^3/\text{h}$ 的苦咸水淡化站,制取饮用水。该站设计原水浓度为 3000mg/L ,要求生产淡水浓度低于 500mg/L ($\text{Cl}^- < 200\text{mg/L}$)。设计厂房面积为 165m^2 ,室外占地面积为 1300m^2 。车站采用旭化成公司的 SV-O 型压滤式电渗析装置,一台压机内含 1000 对膜。电渗析装置的技术参数见表 8-18。

由于原水浓度随季节波动较大,车站采用灵活的连续部分循环式脱盐流程。工艺流程如图 8-17 所示。从井中吸取的原水首先要经过预处理。原水首先进入无阀滤池,浊度降到 2mg/L ,再进入第二级精密过滤器。滤出水少量流入浓水循环槽和阴极水槽,大部分流入第一级淡水循环槽,并能从第一级淡水循环槽依次溢流到二、三、四级淡水循环槽循环脱盐。稳定运行条件下,溢流到第二级淡水循环槽中的水量等于补充到第一级淡水循环槽中的滤出水量。其他接续各级也是这样。如果循环槽中的补充水量减少,由于循环脱盐,膜堆进水浓

表 8-18 SV-O 型电渗析装置技术参数

项 目		特 征
装置细节	离子交换膜牌号	旭化成 Aciplex
	膜尺寸(mm)	1115×1115
	有效膜面积(m×m)	960×1035
	隔板形式	网式无回路
	隔板厚度(mm)	0.75
	串联级数	4
	每级膜对数(对)	250
应用参数	电极	阳极电墨, 阴极不锈钢
	单级过水量(m³/h)	42
	单级脱盐率(%)	30—40
	原水回收率(%)	85
	脱盐方式	4 级串联, 连续部分循环
	运转方式	全自动无人管理

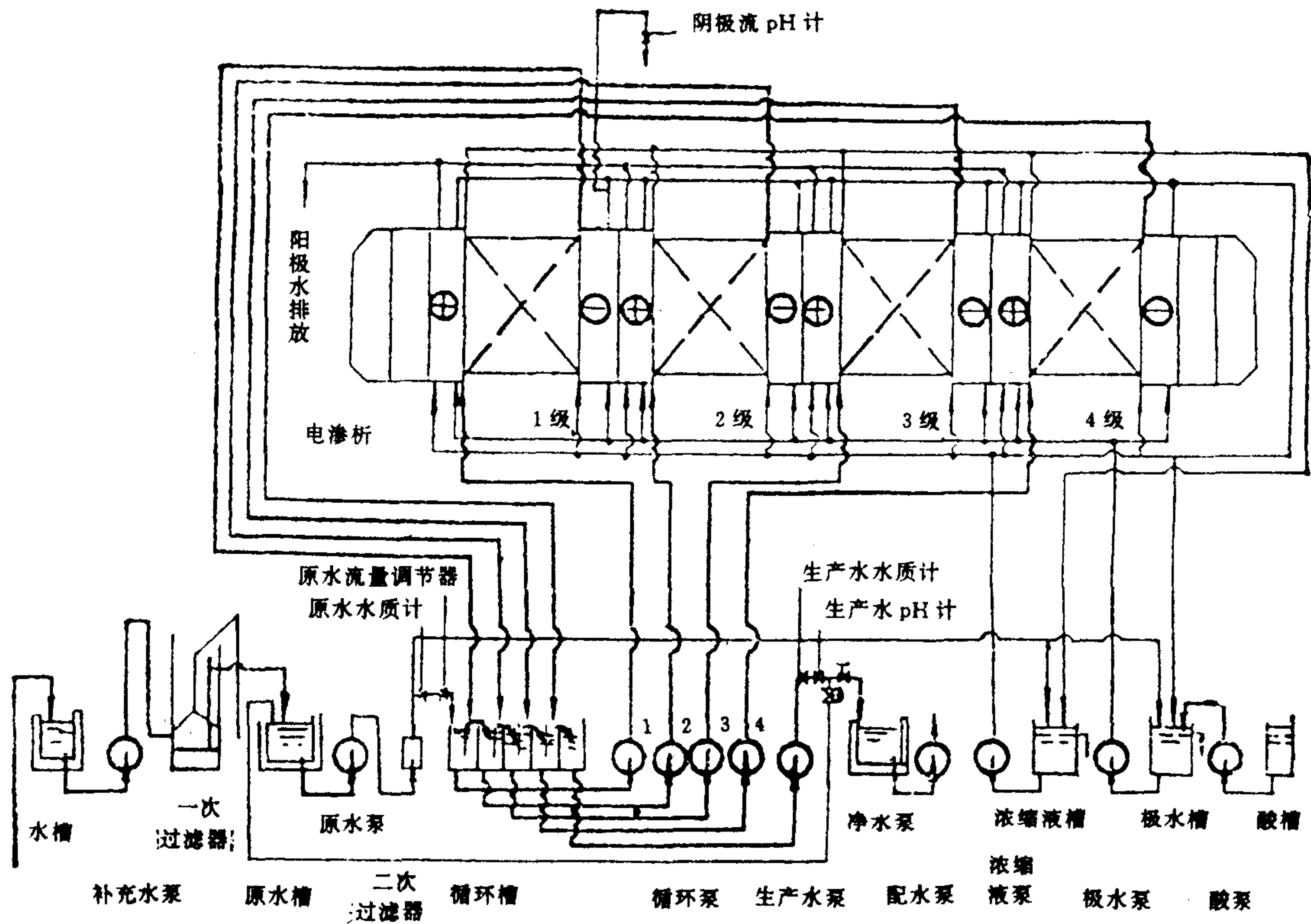


图 8-17 日本大岛淡化站工艺流程示意图

度降低,电渗析脱盐段浓度也自然降低。最后一级的合格淡水流入净水槽中,可以连续分配应用。浓水泵将浓水循环槽的浓水送入各级浓水室,浓水出水一部分用作阳极水,一部分返回浓水池。为了维持浓水槽中的浓度不致过高,要不断向浓水循环槽补充原水,多余部分自

然溢出。

为了防止阴极室产生沉淀,用 H_2SO_4 酸化阴极水,调至 pH 为 2 左右。阴极水循环应用,同时酸性阴极水还作为配水框冲洗水循环应用。阴极水也需要少量地补充和排放,排放的废水与浓水溢流水混合,以降低酸度排出厂外。

淡化站设有自动控制系统。水泵设有自动控制的启闭装置。当各水槽水位低于下限,各级进水量低于规定值,或阴极水槽的 pH 超过规定范围时,水泵能自动停止运行,整流器自动关闭。最后一级产水超过规定的电导范围时,能停止向净水槽送水。

脱盐流程在应用上也具有灵活性,可以关闭四级膜堆的任何一级而其他三级仍能按水流程的顺序正常运转,这不但给膜堆检修带来方便,也使脱盐流程适应于原水浓度较大的波动。当原水浓度高时可以同时启动四级运行,原水浓度降低时可以启动三级运行。淡化站在初运行时,原水浓度仅为设计浓度的一半,在 1500mg/L 左右,只三级串联便可得到合格的淡水。这时各级的操作参数为,第一级 $100\text{V}/30\text{A}$,二级 $110\text{V}/32\text{A}$ 、三级 $110\text{V}/23\text{A}$,产水量 $44.2\text{m}^3/\text{h}$ 。

正常运行时的水质分析数据见表 8-19。

日本在中、大型淡化厂电渗析脱盐设计中,多采用连续部分循环式脱盐流程。我国和其他国家这种流程应用很少。这种流程的缺点是,水泵、水槽用量多、接管也较复杂,一次性投资较大。这种流程对原水波动适应性强是其突出的特点。

表 8-19 日本大岛淡化站水质分析结果

分析项目	1972 年数据			1978 年数据			日本 饮水标准
	原水	淡水	脱除率(%)	原水	淡水	脱除率(%)	
外观	无色透明	无色透明	—	无色透明	无色透明	—	—
水温($^{\circ}\text{C}$)	26.0	25.5	—	26.0	26.0	—	—
浊度(mg/L)	<2.0	<2.0	—	<2.0	<2.0	—	<2.0
色度(度)	<2.0	<2.0	—	<2.0	<2.0	—	<5.0
pH	7.4	7.2	—	7.4	7.2	—	5.8—8.6
电导率($\mu\text{S}/\text{cm}$)	3 135.0	785.0	75.0	2 890.0	747.0	74.2	—
M 碱度($\text{CaCO}_3, \text{mg/L}$)	65.7	25.4	61.3	60.6	27.3	55.0	—
总硬度($\text{CaCO}_3, \text{mg/L}$)	348.0	77.2	77.8	340.0	66.0	80.6	<300
钙硬度($\text{CaCO}_3, \text{mg/L}$)	184.0	26.8	85.4	184.0	30.0	83.7	—
镁硬度($\text{CaCO}_3, \text{mg/L}$)	164.0	50.4	69.3	156.0	36.0	76.9	—
蒸发残渣(mg/L)	1 886	456	75.8	1 710.0	441	74.2	<500
耗氧量(mg/L)	1.1	<0.1	—	1.0	<0.1	—	<2.5
游离 CO_2 (mg/L)	(5.1)	(3.2)	—	(4.7)	(3.4)	—	—
Cl^- (mg/L)	741.9	191.9	74.1	816.0	168.0	79.4	<200
SO_4^{2-} (mg/L)	121.4	63.7	47.5	100.0	59.6	40.4	—
NO_3^- (mg/L)	3.7	0.9	75.7	2.7	0.3	88.9	<10
PO_4^{3-} (mg/L)	0.1	<0.1	—	<0.1	<0.1	—	—
SiO_2 (mg/L)	52.3	47.0	0	55.3	56.3	0	—
NH_3 (mg/L)	0.02	<0.02	—	<0.02	<0.02	—	—
Mn^{2+} (mg/L)	0.02	<0.02	—	<0.02	<0.02	—	<0.3
Fe^{2+} (mg/L)	0.02	<0.02	—	0.15	<0.02	—	<0.3
Na^+ (mg/L)	(409.7)	(131.1)	68.0	(403.4)	(119.9)	70.3	—

第六节 纯水制备

一、低含盐量原水电渗析深度脱盐

纯水站必须合理组合几种脱盐和净化工艺来制备不同等级的纯水(表 8-20),来满足锅炉、医药和电子等行业用水的需要。电渗析-离子交换组合脱盐是国内外通常采用的工艺流程。电渗析在流程中起前级脱盐作用,离子交换起保证水质的作用。纯水站应尽量选用含盐量低的洁净水源作原水,事实上国内外已建造的纯水站皆以自来水或自来水水源作原水。

表 8-20 纯水水质指标

水的等级	自来水	初级纯水	纯水	超纯水
TDS (mg/L)	<500	1—5	<1	<0.1
电阻率 $\Omega \cdot \text{cm}(25^\circ\text{C})$	1×10^4	$1 \times 10^5 - 1 \times 10^6$	$1 \times 10^6 - 1 \times 10^7$	$1 \times 10^7 - 1.8 \times 10^7$

对于电渗析适宜的最低进水浓度和脱盐水浓度曾进行过许多实验研究,并与离子交换或反渗透脱盐进行了经济和技术比较,提出了一些有价值的数字。在苏联曾进行过深度脱盐的试验^[18],小型试验装置含 25 对膜,膜尺寸 $220 \times 220\text{mm}$,隔板厚 0.5mm,流量为 10L/h,施加 50V 电压,试验数据见表 8-21。利用同一试验装置,仍施加 50V 电压,改变淡水流量,保持浓水流量为淡水流量的 30%,试验数据见表 8-22。我国北京化工厂过去利用离子交换法制取初级纯水,自 70 年代初改用电渗析法至今已运转 20 年。该厂长期坚持设备改造,积累了许多实践经验。该厂水站新老不同电渗析设备的运行数据见表 8-23。美国 Ionics 公司曾报道了 EDR 装置用于低含盐量原水脱盐的实例^[2]。EDR 装置作为纯水制备流程的前级脱盐,后级用离子交换,电渗析的运行技术数据见表 8-24。

表 8-21 电渗析深度脱盐试验数据

原水浓度 NaCl(mg/L)	淡水浓度 (mg/L)	脱盐率* (%)	电流密度 (mA/cm ²)
570	227	60.2	0.32
445	115	74.2	0.28
115	5.7	95.0	0.11
53	0.8	99.0	0.06
5.7	<0.01		0.03

* 原表末行无数据。

表 8-22 电渗析深度脱盐的耗能数据

产水量 (L/h)	原水浓度 NaCl(mg/L)	淡水浓度 (mg/L)	电流效率 (%)	耗电 (kW · h/m ³)
1.5	500	2.3	47	0.98
2.1	500	11.9	57	0.85
5.2	500	53.0	71	0.57
10.5	500	115.0	73	0.49
15.3	500	128.0	75	0.45
20.2	500	139.0	78	0.42
27.1	500	221.0	78	0.33

表 8-23 北京化工厂纯水站电渗析运行数据^[19]

电渗析器隔板类型	淡水 流速 (cm/s)	电压/ 对膜 (V)	操作 电流 (A)	原水		淡水		脱盐率 (%)	耗电量 (kW·h/m ³)	运转日期
				浓度 (meq/L)	电阻率 kΩ·cm	浓度 (meq/L)	电阻率 kΩ·cm			
800×1600×2(mm) 鱼鳞网有回路	5.0—5.9	2.4	5.0—6.0	5.27	2.452	0.16	50—100	97.7	0.45—0.54	1970—
	6.3—7.5	2.6	7.0—7.5	5.27	2.452	0.26	30—50	97.5	0.45—0.54	1975 年
800×1600×2(mm) 编织网有回路	11.1	2.2	21.0	5.27	2.452	0.26	30—50	97.5	0.46	1976 年
800×1600×0.5 (mm) B 型	10.5	1.06	9.5—10.0	5.27	2.452	0.32—	40.3—	>94	0.16—0.17	1976 年
	13.1	1.20	11.5—12.0	5.27	2.452	0.26	48.4	>92	0.15—0.16	以后
						<0.4	>32.3			

表 8-24 纯水站 EDR 装置前级脱盐实例

用 途	天然气加工厂	烯烃厂工艺	电厂锅炉	电厂锅炉	电厂锅炉	电厂锅炉
运转起始时间(年、月)	1981	1982	1983.1	1983.9	1984.1	1984.2
产水量(m ³ /h)	5 800	1 090	1 600	6 000	1 000	380
原水浓度(mg/L)	1 500	407	504	258	780	781
产水浓度(mg/L)	50	63	33	40	166	142
原水回收率(%)		90	80	90	90	90
电渗析耗电量(kW·h/m ³)			0.20	0.08	0.29	0.34
总耗电量(kW·h/m ³)			0.92	0.71	0.98	0.98
后续工艺	离 子 交 换					

我国电渗析装置在数量上用于各种工业锅炉给水处理的占大部分,当原水含盐量大于 200—400mg/L 时,通常采用电渗析和离子交换组合脱盐流程制备纯水。随着电渗析技术的进展,许多采用单一离子交换工艺制备纯水的厂家相继增加了电渗析前级脱盐,使离子交换段的负荷大大减轻。中国海水淡化和水再利用学会曾组织人员对我国电渗析技术的经济效益进行了调查,以 10 个电厂的调查材料为例,说明增设电渗析前级脱盐与单一离子交换法相比不但节省了水处理费用,而且提高了蒸汽品质,减少了水处理系统排出的酸碱废水,同时减轻了工人的劳动强度。

北京京西电厂两台 20 万千瓦机组(水处理容量为 40m³/h),过去用离子交换法,每年排出废酸、废碱水量为 39 600m³(150m³/次×264 次),采用电渗析-离子交换组合工艺,每年排出废酸、废碱水的量为 14 400m³(150m³/次×96 次),这样每年可以减少废液 25 200m³。

电渗析工程为一次性投资工程,且投资回收年限短。如河北沧州电厂投资 20 万元,一年零 3 个月回收。北京京西电厂安装了三台 25m³/h 的电渗析装置,工程投资 21.8 万元,三年可全部回收。上海闸北发电厂投资 29.35 万元,一年零五个月可以全部回收。内蒙古扎赉诺尔电厂投资 5 万元,6 个月可全部回收。

综上所述,电渗析和离子交换组合工艺制备纯水要注意以下几个问题。

(1) 电渗析多级串联,将低浓度原水脱盐到初级纯水的水质在技术上是完全可以达到的。但是,出水浓度过低,电渗析的绝对脱盐量很少,设备利用率不高。如要求出水浓度低于 20mg/L,除非产水量较少,由 1—2 台多级串联的电渗析器就可完成的情况以外,不宜单独应用电渗析脱盐。当原水浓度大于 200—400mg/L 时,可选用电渗析和离子交换组合脱盐流

程,电渗析脱盐水的浓度可控制在 20—50mg/L。

(2) 以自来水或深井水作原水,仍需进行预处理,使之达到电渗析的进水水质指标。由于原水各种离子浓度都较低,膜面产生沉淀结垢的现象有所缓和,操作电流密度可接近极限电流密度值,在流程设计上应保证有较高的淡水回收率。国内纯水站的电渗析装置在运行中也表明,超极限电流操作,膜面上仍有很多沉淀,且膜损坏快,更换率高,所以一般不宜采用超极限电流操作方式。

(3) 国内已建成纯水站的资料表明,采用电渗析和离子交换组合工艺制备纯水与单一离子交换脱盐相比,再生离子交换树脂的酸、碱用量节约 50%—90%,且制水流程灵活,对原水浓度波动适应性强,出水水质稳定,保证了生产,又减轻了工人的劳动强度,获得了明显的社会效益;与采用反渗透前级脱盐相比,则投资费用降低一半。反渗透能有效地去除细菌、热源以及胶体硅等物质,对于某些特殊要求的超纯水,如大规模集成电路用水,人体注射液用水,以反渗透制水系统纯水水质较好。

二、纯水站设计流程

(1) 根据原水组分和对纯水水质的要求,纯水站通常采用以下几种典型流程:

- ① 原水→预处理→电渗析→ $\left\{ \begin{array}{l} \text{生产工艺} \\ \text{低压锅炉} \end{array} \right\}$ 用水
- ② 原水→预处理→软化→电渗析→ $\left\{ \begin{array}{l} \text{软化} \\ \text{脱碱} \end{array} \right\}$ 锅炉给水
- ③ 原水→预处理→电渗析→ $\left\{ \begin{array}{l} \text{软化} \\ \text{脱碱} \end{array} \right\}$ 锅炉给水
- ④ 原水→预处理→电渗析→混合床→纯水
- ⑤ 原水→预处理→电渗析→阳离子交换→脱气→阴离子交换→混合床→纯水
- ⑥ 原水→预处理→电渗析→阳离子交换→脱气→阴离子交换→杀菌→超滤→混床→微滤→超纯水
- ⑦ 原水→预处理→电渗析→蒸馏→微滤→医用纯水

以上 7 种流程在我国都有应用。流程①—④应用最普遍,多用于处理水量小于 1 000m³/d 的小型水站。流程⑤主要用于发电厂中、高压锅炉给水,处理水量每天有数千立方米。流程⑥制得的超纯水水质可与反渗透工艺系统制得的水质相比,主要用于电子行业。流程⑦仅用于制备注射针剂用水,处理水量都很少。

我国利用流程①直接制备低压锅炉给水获得了宝贵的经验。从 1969 年在北京就试用流程①直接制备低压锅炉给水,首台电渗析装置用于蒸汽机车,用电渗析除去水中的部分硬度和碱度。电渗析脱除的盐分离子包括形成硬度和碱度的离子。电渗析脱除硬度的效果很好,脱硬率与脱盐率一致。脱碱率约相当脱盐率的 $\frac{2}{3}$ 。在 70 年代利用流程①取代离子交换法制取低压锅炉给水在全国逐渐推广,并选择应用点进行了十多年的定点观测,均获得很好的应用效果,具有锅炉热效率高、节约燃料、不结垢、上汽快、运行安全等优点。80 年代末,北京市环境保护科学研究所等单位提出,进入低压锅炉的电渗析出水必须满足一定的水质要求。

A 为总碱度,为水中 HCO_3^- , CO_3^{2-} 和 OH^- 的含量; H 为总硬度,为水中 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的

含量。对于蒸汽压不大于 1.6MPa 的低压蒸汽锅炉,给水水质必须同时满足:

$$H \leq 20\text{mg/L(以 CaCO}_3\text{ 计)}$$

$$A - H \geq 50\text{mg/L(以 CaCO}_3\text{ 计)}$$

才能直接进入锅炉。给水中的残余硬度 利用水中的天然碱度进行炉内热软化处理。若:

$$H \leq 20\text{mg/L(以 CaCO}_3\text{ 计)}$$

$$A - H < 50\text{mg/L(以 CaCO}_3\text{ 计)}$$

电渗析出水虽可直接进入锅炉,但必须同时向炉内投加碳酸钠,以补偿水中天然碱度的不足,使 $A - H \geq 50\text{mg/L(以 CaCO}_3\text{ 计)}$ 。

对于铁路蒸汽机车锅炉给水水质应同时满足:

$$\text{总含盐量} \leq 400\text{mg/L}$$

$$H \leq 200\text{mg/L}$$

2. 纯水站工艺流程举例

以下列举两个实用流程,着重介绍流程中的电渗析部分。

1) 北京房山锅炉给水站^[20]

北京输油公司房山输油站安装有 3 台 SZY-13/25 型锅炉,采用电渗析-钠离子交换制备锅炉给水,工艺流程如图 8-18 所示,电渗析-钠离子交换出水水质见表 8-25。

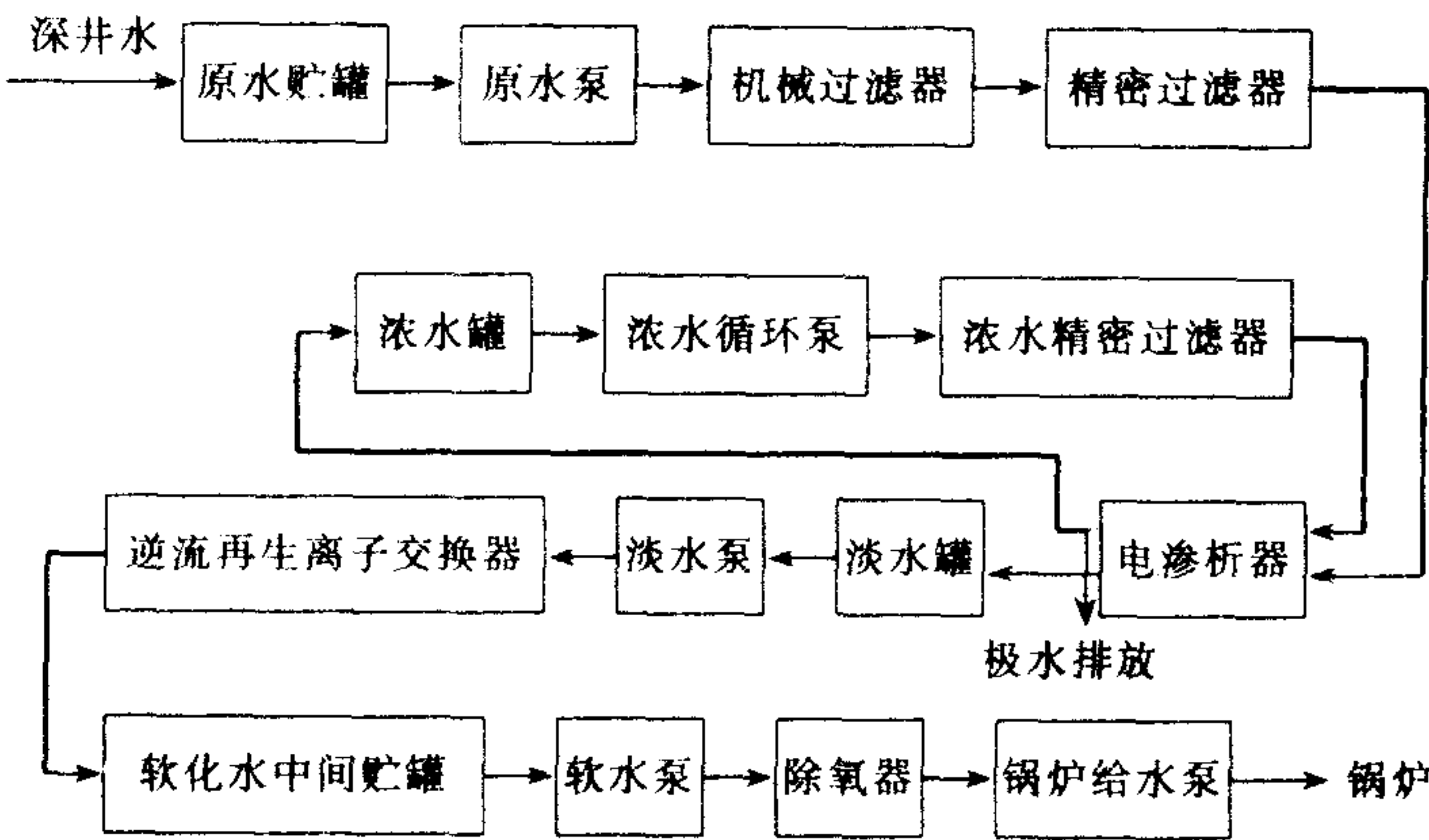


图 8-18 房山站锅炉给水处理流程

表 8-25 电渗析-钠离子交换出水分析

分析项目	深井水	电渗析淡化水	钠离子交换出水
电导率(μs/cm)	832.35	217.50	—
总硬度(meq/L)	10.18	2.26	0.00059
总硬度(meq/L)	5.0	1.61	1.455
Cl ⁻ (mg/L)	54	4.35	3.987
TDS(mg/L)	683	—	—

水站采用三级三段组装的电渗析器,单台处理能力为 15m³/h,共安装四台,按三用一备的形式设计,总产水量为 45m³/h。为了节约原水,电渗析采用浓水循环,极水排放,原水回收率为 80%。为了防止浓水流冲出的沉淀物再次进入电渗析器内,在浓水循环系统中安装了精密过滤器。运转中表明,当原水浓缩到 2.5 倍,浓、淡水浓度比为 12 倍左右时,精密过滤

器乃易堵塞,需要在精密滤器前增设机械粗滤装置。

该锅炉给电站原采用钠-铵并联离子交换工艺处理水,采用新工艺后收到了明显的经济效益:

(1)房山站的离子交换器的周期产水量由 514m^3 增加到 2343.6m^3 ,周期出水率提高 456%。再生盐耗由 $206.34\text{g}/\text{eq}$ 降到 $24.88\text{g}/\text{eq}$,硫酸铵降为零,同时相应减轻了对周围环境的污染。

(2)以电渗析-钠离子交换器除盐、软化的水作为锅炉补给水,锅炉管壁基本上无水垢。提高了锅炉的热效率,每年可节约燃料油 526.24 吨。

(3)降低了排污量,锅炉排污率由 14.53%降到 7.57%,提高了锅炉运行的经济性。

2) 三菱油化公司高纯水站^[21]

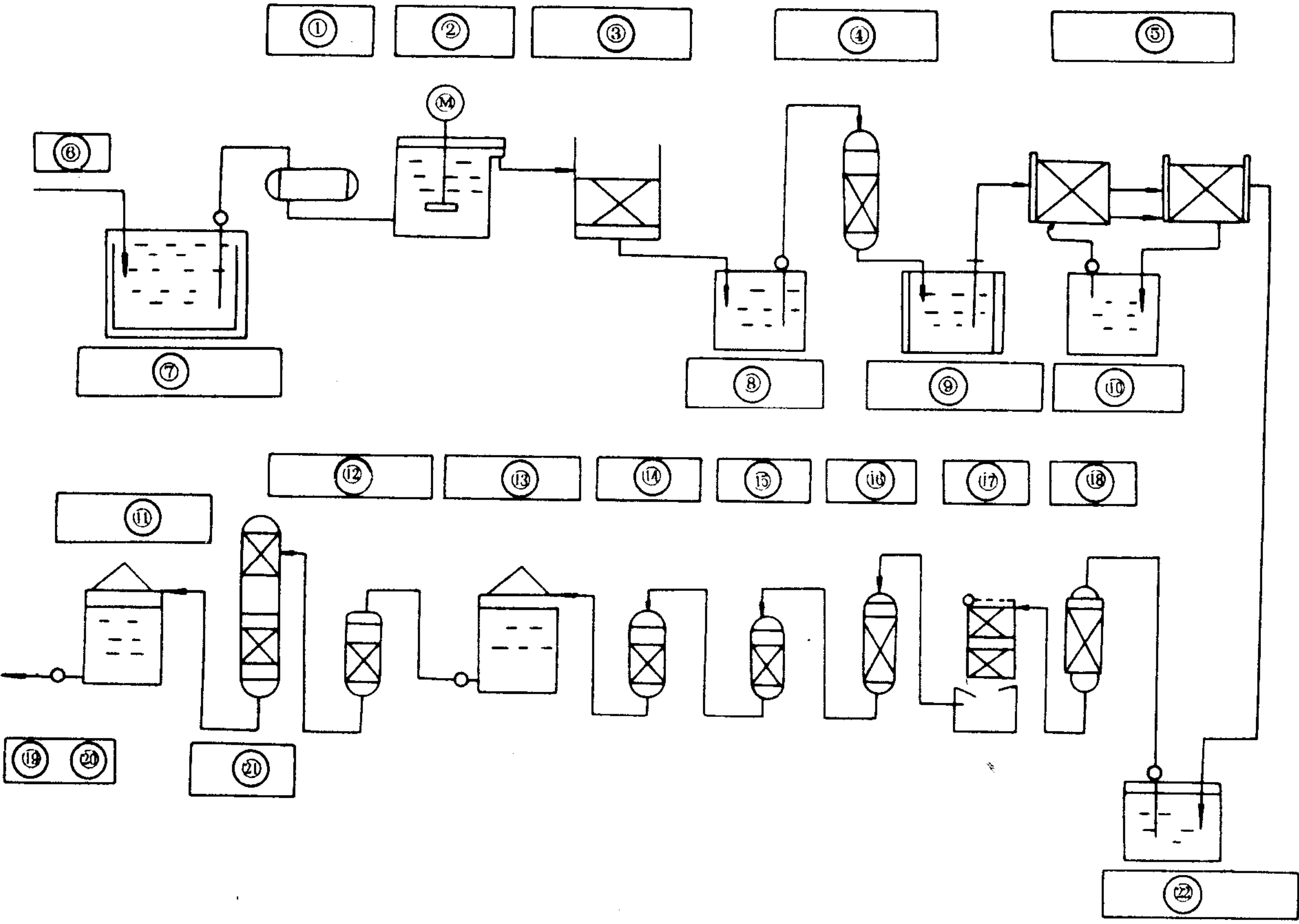


图 8-19 鹿岛地区(三菱油化)高纯水站流程图

1. 热交换器;2. 凝聚反应池;3. 重力式双层过滤池;4. 活性炭过滤器;5. 电渗析装置;
6. 工业用水;7. 工业用水池;8. 过滤水池;9. 活性炭过滤水池;10. 浓缩贮水池;
11. 高纯水贮水箱;12. 洗炼塔;13. 低纯水贮水箱;14. No. 2 阴离子交换塔;15. No. 2 阳离子交换塔;
16. No. 1 阴离子交换塔;17. 脱 CO_2 塔;18. No. 1 阳离子交换塔;19. 蒸汽用水;20. 工序用水;
21. 脱气塔;22. 电渗析脱盐水贮水槽

日本鹿岛地区工业用水水质逐渐恶化,三菱油化股份有限公司为了蒸汽用水的需要,采用典型的电渗析-离子交换工艺流程建造了产水量为 2 700m³/d 的超纯水站,工艺流程如图 8-19 所示,电渗析进、出水水质列在表 8-26 中。

水站安装本公司制造的 Unilex 离子交换膜电渗析装置,设计为二级一次连续式流程,浓水循环的应用。浓水中不加酸,采用每天两次调换电极极性的方法防止浓水室产生沉淀。Unilex膜为异相膜,电化性能接近均相膜,且机械强度大,耐酸性、耐碱性良好,这就允许采用定期酸洗、碱洗的方法,清除膜面上的无机沉淀物和藻类等有机附着物,使运行过程中膜堆电阻上升、流量下降、脱盐率降低的现象得到了有效的解决。整个制水系统采用电子计算机控制,包括正常运行时各种设备操作参数的控制、不良情况的处理和紧急停车时的完全自动控制。

表 8-26 鹿岛地区(三菱油化)高纯水站原水及电渗析处理水的水质

项 目	原 水	处理水
Ca ²⁺ (CaCO ₃ ,mg/L)	55	25
Mg ²⁺ (CaCO ₃ ,mg/L)	140	60
Na ⁺ + K ⁺ (CaCO ₃ ,mg/L)	505	215
总阳离子 (CaCO ₃ ,mg/L)	700	300
HCO ₃ ⁻ (CaCO ₃ ,mg/L)	57	25
Cl ⁻ (CaCO ₃ ,mg/L)	560	240
SO ₄ ²⁻ (CaCO ₃ ,mg/L)	83	35
总阳、阴离子 (CaCO ₃ ,mg/L)	700	300
SiO ₂ (mg/L)	20	20
混浊度 (度)	<2	<2
总铁 (mg/L)	<0.1	<0.1
COD (mg/L)	<2	<2
pH	7—8	7—8

第七节 EDR 装置

一、几种电渗析运行方式

膜堆内部极化沉淀和阴极区沉淀,一直是电渗析装置运行的主要障碍。在电渗析技术发展的近 40 年的历史中,非常重视控制电渗析过程沉淀结垢和提高装置自身清洗效果的研究,试图寻找一种简便的操作运行方式,利用过程的内在因素来解决这一问题。这样,在运行过程中,倒换电渗析电极极性的运行方式得到了发展,可分以下几个阶段。

1. 单向电渗析

单向电渗析是指在运行过程中,电渗析电极极性保持不变的一种电渗析方式。也就是在运行过程中电流方向保持不变,膜堆内部浓、淡水室不能互换。60 年代以前,电渗析技术应用初期,大都采用这种运行方式。由于沉淀物会在膜面上继续发展,最终可能堵塞隔室流水道,以致必须拆开膜堆清洗,所以电渗析装置的运行周期较短。低硬度的苦咸水淡化,运行周期 3 个月左右,我们进行海水淡化,周期仅 20 余天。这一阶段,围绕提高单向运行周期问题,进行了许多基础性研究,主要是确定膜堆内部生成沉淀的一些因素与他们相互间的关

系,这些因素包括隔室流速,液流 pH 值,浓缩倍数和操作电流密度等。在浓差极化理论研究的基础上提出了操作电流密度应低于极限电流密度的原则,这是控制膜堆沉淀的根本措施。

在 60 年代也进行过脉冲直流电源用于电渗析的实验研究。这是基于如下的机理(见图 8-20)。由于离子透过膜迁移,在浓缩室膜-液界面扩散边界层中出现离子浓度的高峰,可沉淀物质会迅速达到饱和点,水的解离又使该边界层 pH 升高, CaCO_3 会首先沉淀出来,pH 继续升高, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 也会沉淀出来。 CaSO_4 因达到溶度积也会沉淀出来。过饱和溶液生成沉淀必有一个过程,先生成晶核,然后晶核逐渐生成晶体。也就是说,从沉淀开始到沉淀出的晶体附着在膜面上需要一个最短的时间。采用脉冲电源,在于晶体还未牢固地附着在膜面上以前,利用反向电流形成一次反向极化,使浓缩边界层瞬时变为脱盐边界层,利用水流把初始沉淀出的晶体冲出电渗析器。脉冲直流电源在 6—10s 的周期内,有一个 1s 的反向电流时间。脉冲周期根据被处理水溶液的组分来确定。国外资料报道和国内在 70 年代所进行的试验都表明,脉冲周期选得合理,都有较好的效果。但这一研究成果仅停留在小型装置的试验阶段上,没有投入工业应用。

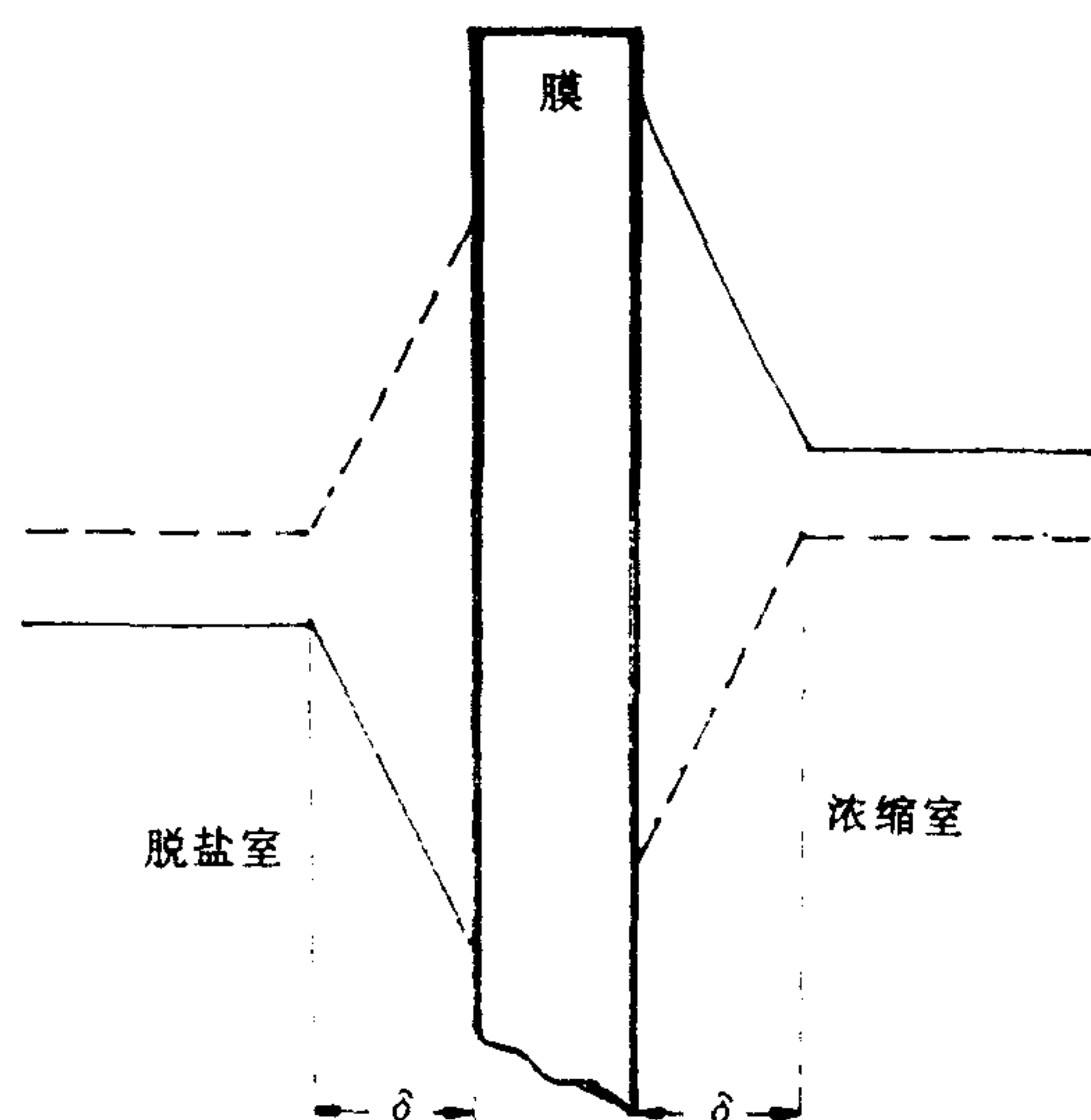


图 8-20 膜两侧浓度分布

(δ 为扩散边界层厚度)

——正向电流时;----反向电流时

2. 倒极电渗析

倒极电渗析是指在运行过程中,在 2—8h 之间倒换一次电极极性的电渗析方式。在倒极时,还要改变浓、淡水系统的流向,使浓、淡水室同时互换。这种方式因能消除膜面沉淀物积累,对克服膜堆沉淀有显著效果。国内在 70 年代以来,大都采用倒极电渗析,再结合定期酸洗,提高了电渗析装置的稳定运行周期,不少苦咸水和初级纯水电渗析装置的连续运行周期都在半年以上,也有运行周期超过 1 年的实例。

倒极电渗析倒极周期的确定要考虑以下因素。在原水硬度、碱度或 SO_4^{2-} 较高,要求原水回收率较高,运行中不采用浓水酸化措施以及操作电流接近极限电流时,倒极周期可短一点,可取 2—4h;其他情况倒极周期可取 4—8h,在现场,可根据装置运行的稳定性来调

整倒极周期或操作参数。倒极电渗析的管路设计和运行操作比单向电渗析复杂。若突然倒极,会产生 2—5 倍的冲击电流,损毁供电设备和仪表,所以在倒极时,总是先将整流器的输出电压降到零,其间原水冲洗原浓水室,调换浓、淡水系统,再将电极极性反转,逐渐升压。在手动操作的情况下,整个倒极过程只需要几分钟。在整个倒极过程中,要保证不合格淡水不能排入淡水池。

3. EDR 装置

美国 Ionics 公司,将其开发的 15—30min 自动倒换电极极性并同时自动改变浓、淡水水流流向的电渗析称为 EDR(Electrodialysis Reversal),为了与我国常规倒极电渗析有所区别,已通称为频繁倒极电渗析。

EDR 是在直流脉冲电源电渗析和倒极电渗析基础上发展起来的。直流脉冲电源电渗析仍属于单向电渗析,在 1s 的时间内不可能倒换电渗析装置的浓、淡水水流系统。电流反向期间,淡水室变为浓水室,出水流入淡水池,使淡水水质有所下降。在几小时之间倒极的电渗析,也有可能膜面上出现沉淀物的积累,有的电渗析装置在倒极周期内,仍出现操作电流降低、出水水质变差的现象就是这个原因。EDR 克服了上述这些技术方面的缺陷,70 年代投入应用以来取得了长期稳定运行的效果,在脱盐应用方面已有取代其他运行方式的趋势。我国从 80 年代开始进行 EDR 装置的研究,目前已有日产水量为 2000m³ 的国产 EDR 装置在我国西北和华北的沙漠干旱地区运行。这些地区天然水缺乏,且碱度、硬度或 SO₄²⁻ 含量都很高,运行表明,在运行稳定性和原水回收率方面,其他装置均达不到 EDR 的运行效果。

综上所述,EDR 具有如下优点:

- (1) 每小时 3—4 次破坏极化层,可以防止因浓差极化引起的膜堆内部沉淀结垢。
- (2) 在阴膜朝阳极的面上生成的初始沉淀晶体,在没有进一步生长并附着在膜面上以前,便被溶解或被液流冲走,不能形成运行障碍。
- (3) 由于电极极性频繁倒转,水中带电荷的胶体或菌胶团的运动方向频繁倒转,减轻了粘泥性物质在膜面上的附着和积累。
- (4) 可以避免或减少向浓水流中加酸或防垢剂等化学药品。
- (5) 运行过程中,阳极室产生的酸可以自身清洗电极,克服阴极面上的沉淀。
- (6) 比常规倒极电渗析操作电流高,原水回收率高,稳定运行周期长。

二、EDR 装置工艺流程^[22,23]

EDR 装置和常规倒极电渗析管路设计相同。因频繁倒极时,需要同时调换浓、淡水的水流系统,所以水流要以电动阀或电磁阀控制。图 8-21 为多级连续式 EDR 装置流程图。经前级预处理的原水,由给水泵打入 10μm 的精密过滤器,再分配给浓、淡和极水系统。淡水系统水流为串联连续式。浓水系统水流为循环式,一部分水量排放,循环部分的水量在浓水泵前进入浓水系统,与原水相混合。倒极期间的不合格淡水返回原水池。运行时,电渗析阳极出水和阴极出水混合后排入极水箱,在极水箱中和后排放。阳极过程产生的氯气和氧气及阴极过程产生的氢气也被极水带入极水箱,在极水箱上安装小型脱气机,将这些气体排出室外。

为了提高原水回收率,在工艺上采取了三个措施。

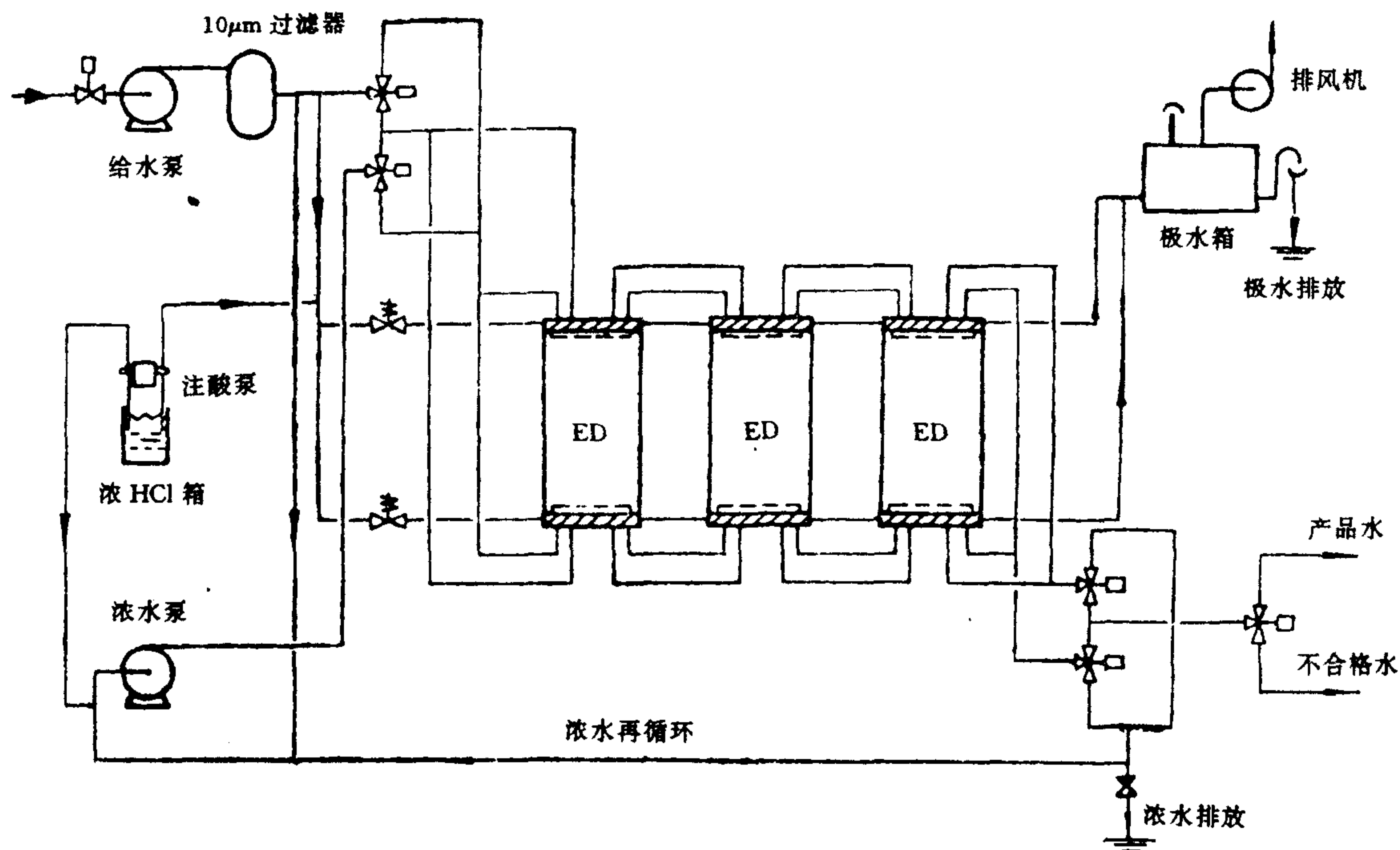


图 8-21 EDR 装置流程示意

1. 浓水循环

EDR 装置以倒极周期内不产生附着在膜面上的沉淀为最高浓度控制指标,所以浓水允许的最高浓度比常规倒极电渗析要高,大部分浓水可以循环使用。标准的 EDR 装置不采用加化学药品来防止沉淀的方法。增加倒极频率可允许更高的浓水浓度,从而得到更大的原水回收率,一般 EDR 的原水回收率可达 80%—85%。在处理含 CaSO_4 或 HCO_3^- 过高的水时,向浓水系统加入六偏磷酸钠或酸,对控制沉淀结垢非常有效,并可使原水回收率提高到 90%。

2. 分级倒极

EDR 倒极期间,膜堆的脱盐水流和浓缩水流要进行交换,原浓水室的浓水要降低到产品水要求才能排入淡水池,这期间不合格的淡水要返回原水池中。70 年代 EDR 应用初期,是将 EDR 装置串联的各极同时倒换电极极性。以标准的 EDR 系统来说,15min 倒换一次电极,倒换时间为 90s,即在运行中有 1/10 的时间不能生产合格淡水。80 年代初以后,EDR 装置采用分级倒极,其程序是从装置进水阀门开始,调向依次进行。对于每一级来说,进水阀门换向、倒换电极极性、出水阀门换向分别进行控制;对于系统来说,以第一级进水阀门换向后,水流流至哪一级,哪一级才进行换向。即是在这样短的倒极时间内,最后一级或几级的容水量仍能作合格淡水排出,缩短了排放不合格淡水的时间,也降低了不合格淡水的浓度,使之不再作废水排放,返回到原水池中,从而提高了原水的回收率。当然,这需要较高的自控技术才能实现。

3. 调整倒极频率

EDR 装置自动倒极频率是可以调整的。工业用大型 EDR 装置的倒极周期一般在 15—30min 之间。我国研制的小型纯水 EDR 装置,倒极周期在 15—60min 之间,在多数应用现场,延长运行周期也能保证装置稳定运行,这就缩短了产生不合格淡水的时间提高了原水的回收率。

EDR 装置在自身清洗阴极沉淀方面有突出的特点。电极极性倒换以后,新的阳极为原来的阴极。阳极过程产生的酸有助于溶解附着在电极和极室中的沉淀物质。为了使阳极水酸性更强,使阳极水大部分时间处于不流动状态,以增加 H^+ 浓度,使 pH 值低到 2—3。阳极产生的气体会在极室聚集,增加了电极过程电阻,增加了电极区电压降。为减轻这一问题,使阳极水短时间流动,冲击这些气体,以液流带出极室。阴极水总是稳定流动的。由于阴极沉淀可以自身消除,极室可以设计得较薄,厚度 3mm 就可以了,所以阴极水流速较高,这又便于直接冲出沉淀物。EDR 的极水用量为原水的 5% 左右。

三、EDR 装置处理多菌水的效果^[24]

水中的细菌和各种原生物会形成大体积的菌胶体,其粘性大,且在细胞壁表面分布着含有离子基团的大分子,能在电场下运动。这些菌胶体通常带有负电荷,会粘附在阴离子交换膜的表面上,还会与 Ca^{2+} , Mg^{2+} 等金属离子结合形成中性胶体物沉积。电渗析处理含有多种细菌的天然水时,通常引起电渗析进水压力不断升高,操作电流下降,出水水质变差。在浙江某糖厂用电渗析制取锅炉用水就出现这个情况。该厂位于仅有 30 年历史的海涂上,井水中含有大量细菌。采用 6h 倒极一次的电渗析装置仍不能正常运行,拆开电渗析器检查,发现在阴膜和阳膜朝阴极的面上。隔板网上粘附着许多褐色胶状物,表明这些胶状物是带负电荷的,为取得处理多菌水的经验,进行了现场实验。

1. EDR 和倒极电渗析的比较

首先进行了 EDR 倒极周期的实验,周期在 10—30min 选取。20min 倒极一次,膜堆电阻不能恢复到初始值,且随着运行时间的增加膜堆电阻继续增加。15min 倒极一次,膜堆电阻基本上恢复到初始值,随着运行时间延长,膜堆电阻增加缓慢,因此倒极周期选用 15min。常规倒极电渗析倒极周期为 6h,操作电流取极限电流的 70%,EDR 的操作电流接近极限电流。测试表明,常规倒极电渗析单位时间的膜堆电阻增长率为 5.05%,EDR 的电阻增长率为 1.00%,倒极电渗析的电阻增长率为 EDR 的 5 倍。

2. 杀菌情况下 EDR 和倒极电渗析的比较

各种原生物和微生物在生命活动中,如果介质中含碳丰富、含蛋白质少,则它们的细胞外膜会膨胀发粘,具有很大的粘性,会形成凝胶状的菌胶团。氯化杀菌的机理是氯和氯化物与它们细胞中的有机物相互作用发生氧化-还原反应,从而破坏了细胞中的物质交换,使之死亡。因此采用氯化杀菌破坏了菌胶团,限制了细小微团之间的集结。现场采用漂白粉杀菌,投药位置在无阀滤池进水管。

两种电渗析装置的运行条件与上相同,测试结果表明,杀菌情况下,两种电渗析都有较

好的运行效果。倒极电渗析膜堆电阻单位时间的增长率为 3.09%, EDR 为 0.32%。EDR 装置在原水不杀菌时,膜堆内附着积累的粘泥性物质必须用碱洗、酸洗才能清除,杀菌后用自来水便可以冲出。采用杀菌 EDR 装置膜堆电阻仍有 0.32% 的增长率,是由于细菌不可能全部杀灭,仍会在膜堆内繁殖生长。另外,由于操作电流接近极限电流,可能局部出现无机盐沉淀。

图 8-22 示出了四种运行方式电渗析进水压力的比较结果,它直接反映了膜堆内粘泥性物质积累的情况。可见在杀菌情况下,EDR 过程具有良好的自身清洗效果,是处理多菌天然水的有效运行方式。

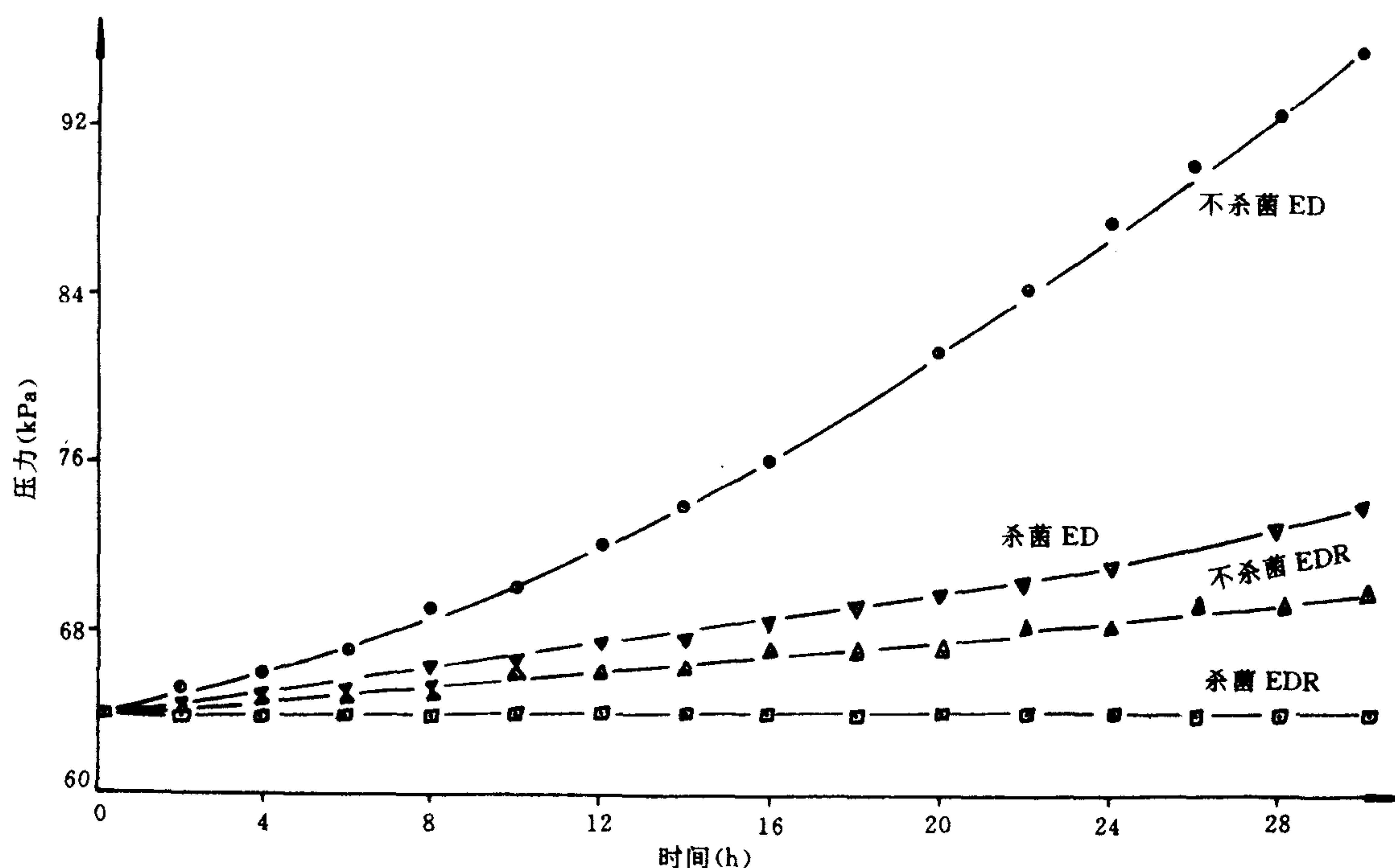


图 8-22 四种运行方式的进口压力比较

参 考 文 献

- [1] Meller, F. H. , 1984, Electrodialysis-Electrodialysis Reversal Technology, Ionics Inc. , 35.
- [2] Valcour, H. C. , 1985, Recent application of EDR, *Desalination* 54:163-183.
- [3] 杨庆球, 1990, 大型电渗析装置的运行经验, *水处理技术*, 16(2):142.
- [4] 王占成, 李东明, 1984, 大型电渗析装置的运行, *净水技术*, (1):9.
- [5] 国家建委给水处理电渗析技术专题组, 1981, 给水处理电渗析技术(综合研究报告), *冶金建筑*, (增刊):17-23.
- [6] 徐梅生, 1980, 浓水再生预软化电渗析法锅炉用水处理新工艺, *海水淡化*, 6(1):49-53.
- [7] 陈培祺等, 1982, 西沙日产 200 吨淡水电渗析海水淡化装置现场运转报告, *水处理技术*, 6(1):3-6.
- [8] Song Shi et al. , 1983, Design and field trials of a 200m³/day sea water desalination by electrodialysis, *Desalination*, 46:191

- [9] 余廷宏等,1986,西沙大型电渗析海水淡化装置产品水的浓度调节,水处理技术,8(4):42。
- [10] 宋德政等,1986,西沙 200m³/d 脱硼装置的设计和运行,水处理技术,12(1):24—26。
- [11] 邹心奎,1981,饮用电渗析淡化海水三个月现场调查,水处理技术,(增刊):16。
- [12] Seto, T. , et al. , 1976, Seawater desalination by electrodialysis, Proc. 5th Inter. Symp. on Fresh Water from the Sea, 3: 131—138。
- [13] 宫宗胜彦,1978,野島における海水淡水化,工业用水,239:80—85。
- [14] 张维润,1986,我国电渗析技术的进展与经济效益,水处理技术,12(3):150—155。
- [15] Solt, G. S. , 1970, Design of the world' s largest electrodialysis installation, Proc. 3rd Inter. Symp. on Fresh Water from the Sea, 2:267—280。
- [16] Balice, V. , et al. , 1973, The 5 000m³/d combined ion exchange-electrodialysis desalination plant at Bridisi, Proc. 4th Inter. Symp. on Fresh Water from the Sea, 3:151—168。
- [17] 古賀滋人,光上义道,1978,大島におけるかん水からの生活用水製造,工业用水,239:41—47。
- [18] Тезцов, И. И. , Салдадзе, К. М. , 1970, К вопросу электрононитового обессоливания воды, Ионнообменные мембраны в электролизе, ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ», 277。
- [19] 陈 光等,1990,薄隔板(0.5mm)电渗析装置,水处理技术,16(2):130。
- [20] 吴济华等,1990,锅炉给水新型处理工艺的效益,水处理技术,16(2):154—157。
- [21] 垣花秀武,挟间义文,田村纪义,1997,イオン交換膜利用における最近の进步,水处理技术,18(1):21—22。
- [22] Katz, W. E. , 1982, Desalination by ED and EDR—State—of—the—Art in 1981, Desalination, 42(2):129—132。
- [23] 孙振惠,1990,引进电渗析的简况及评价,水处理技术,16(2):159—162。
- [24] 姚复宝,郑根江等,1985,电渗析频繁倒极(EDR)工艺探讨,水处理技术,11(1):19—24。

第九章 电渗析在化工分离和废水处理中的应用

第一节 在海水浓缩方面的应用

一、浓缩海水制盐

1. 离子交换膜电渗析法浓缩制盐的优点

目前,海水制盐有下列三种方法:

- ①盐田法,即盐田滩晒海水析盐;
- ②改进的盐田法,即盐田滩晒海水制卤,真空蒸发制盐;
- ③离子交换膜电渗析法,即用离子交换膜电渗析浓缩海水制卤,真空蒸发制盐。

显然,盐田法制盐虽然成本较低,但生产周期长(从原料海水滩晒到析盐约需 20 天),占地面积大,常受地理环境和气候条件的影响,产量不稳定,盐质差,工人劳动强度大。改进的盐田法较传统的盐田法有所改善,但仍受地理环境和气候条件的影响。相比之下,离子交换膜电渗析法浓缩制盐具有下述优点:

- ①不受地理环境和气候条件的影响,易于实现工业化生产;
- ②占地面积小。例如盐田法生产 15 万吨盐约需占地 500ha,而电渗析法只需其 4%—6%的面积即可建造全套设备;
- ③卤水的纯度和浓度均比盐田法高,例如,盐田法平均浓度为 13—14°Be,而电渗析法可达 19°Be;
- ④基建投资省,生产单位重量的盐,电渗析法的投资仅为盐田法的 20%左右;
- ⑤节省劳动力,常备人员仅为盐田法的 5%—10%;
- ⑥易于实现自动化操作。

由于离子交换膜电渗析法浓缩制盐具有如此的优越性,所以引起了世界上诸多临海国家的重视。日本就是一个最典型的例子。日本是世界上降雨量最大的国家之一,又是人口密度最大的岛国,土地面积小,不宜发展盐田法制盐,因此不得不大量进口食盐,如 1970 年即输入 600 万吨。为了使盐业生产完全摆脱气候的影响,实现制盐工业的根本性变革,达到食用盐进而工业盐自给,日本从 50 年代起大力开展离子交换膜电渗析法浓缩制盐研究。1960 年建成第一个年产 5 万吨的试验工厂,1967 年该项技术得到突破并建立第二个工厂,年产 15 万吨,其价格已接近进口盐溶解再结晶盐的水平。1971 年日本通过了临时盐业现代化法案,决定以离子交换膜电渗析法制盐取代盐田法及其他制盐法,至 1971 年末全面废除了自江户时代一直沿用的盐田制盐法,建立起 7 个电渗析制盐工厂(压滤型 5 个,水槽型 2 个),年产食盐 110 万吨,并在此基础上开发出采用离子交换膜的由浓缩海水直接制碱的一步制碱法。

2. 电解质浓缩的基本理论和操作参数的选定

在第四章已讨论了电渗析浓缩电解质的基本原理和最高浓缩浓度等方面的问题,这里主要讨论电渗析操作参数对浓缩的影响。

(1) 电流密度对浓缩液浓度的影响

若忽略由压差引起的物质传递,那么在单位时间、单位膜面积由脱盐室迁移到浓缩室的离子的量 $m[\text{eq}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})]$ 和溶液的量 $Q[\text{cm}^3/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})]$ 分别为:

$$m/i = \lambda - \mu(C'' - C')/i \quad (9-1)$$

$$Q/i = \varphi + \rho(C'' - C')/i \quad (9-2)$$

式中, i ——电流密度 (A/cm^2);

C ——脱盐室离子浓度 (eq/cm^3);

C'' ——浓缩室离子浓度 (eq/cm^3);

λ, μ, φ 和 ρ ——膜的特性值。

在海水浓缩的条件下,除温度外,它们几乎不受其他操作条件的影响。

但是,对于实用装置而言,存在着因膜两侧压力差引起的电解质离子和溶液的物质传递现象,因此将上两式修正为:

$$m/i = \lambda - \mu(C'' - C')/i + C'qL'/i - C''qL''/i \quad (9-3)$$

$$Q/i = \varphi + \rho(C'' - C')/i + qL'/i - qL''/i \quad (9-4)$$

式中, qL ——从脱盐室向浓缩室方向的液漏速率 [$\text{cm}^3/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$];

qL'' ——从浓缩室向脱盐室方向的液漏速率 [$\text{cm}^3/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$].

实际测定结果表明^[1],电流密度 i 与离子的迁移量 m 、流液的移动量 Q 以及浓缩液的浓度 $C'' (=m/Q)$ 之间的关系如图 9-1 所示。如式(9-1)所表示的那样, m 是由表示电迁移的第一项和表示溶质扩散的第二项组成的。由于 $\mu \rightarrow 0$, 所以第二项很小, m 主要由第一项支配。故 m 与 i 几乎成通过坐标原点的线性关系。而 Q 是由表示电渗透的第一项和表示浓差渗透的第二项所组成的,如式(9-2)所示那样,受两者支配,所以在浓差渗透的影响下,与 i 成曲线关系。

另一方面,电流密度 i 与电流效率 η , 电流密度 i 与每对膜的电压降 U , 电流密度 i 与生产每吨盐的耗电量 W 之间的关系分别如图 9-2 至图 9-3 所示。

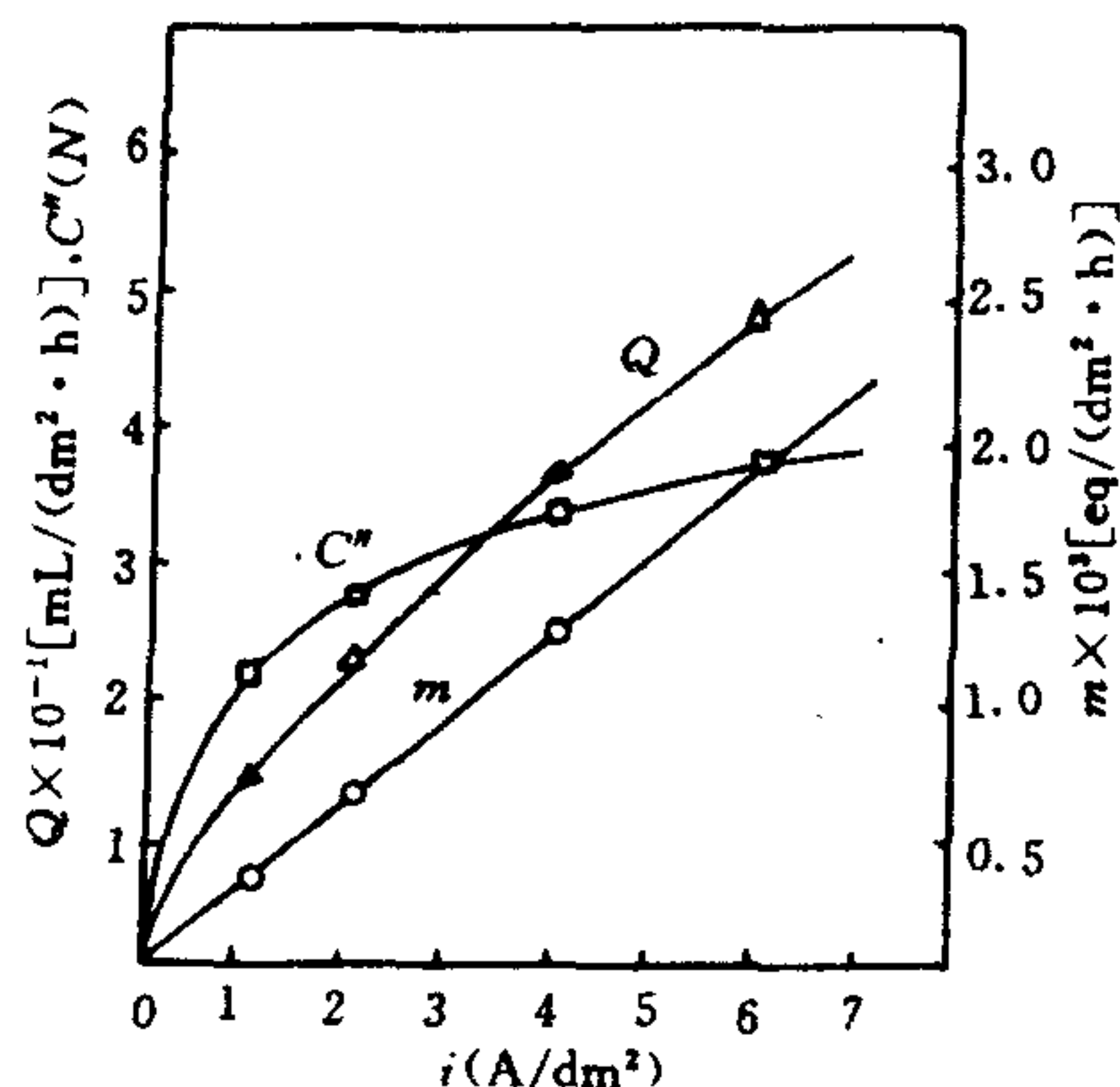


图 9-1 电流密度 i 与 m, Q, C'' 的关系 (水温 25°C)

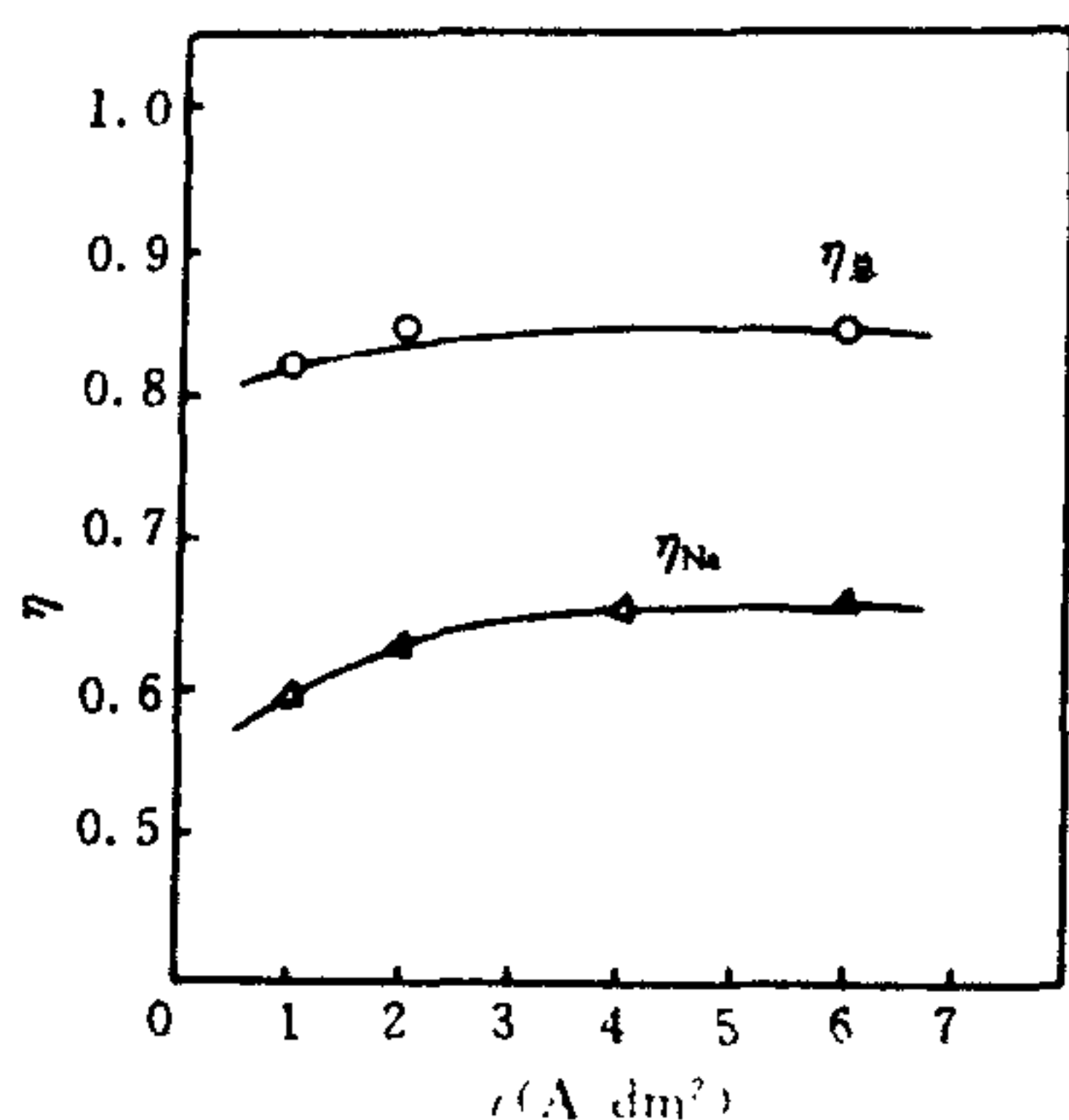


图 9-2 电流密度 i 与电流效率 η 的关系(水温 25℃)

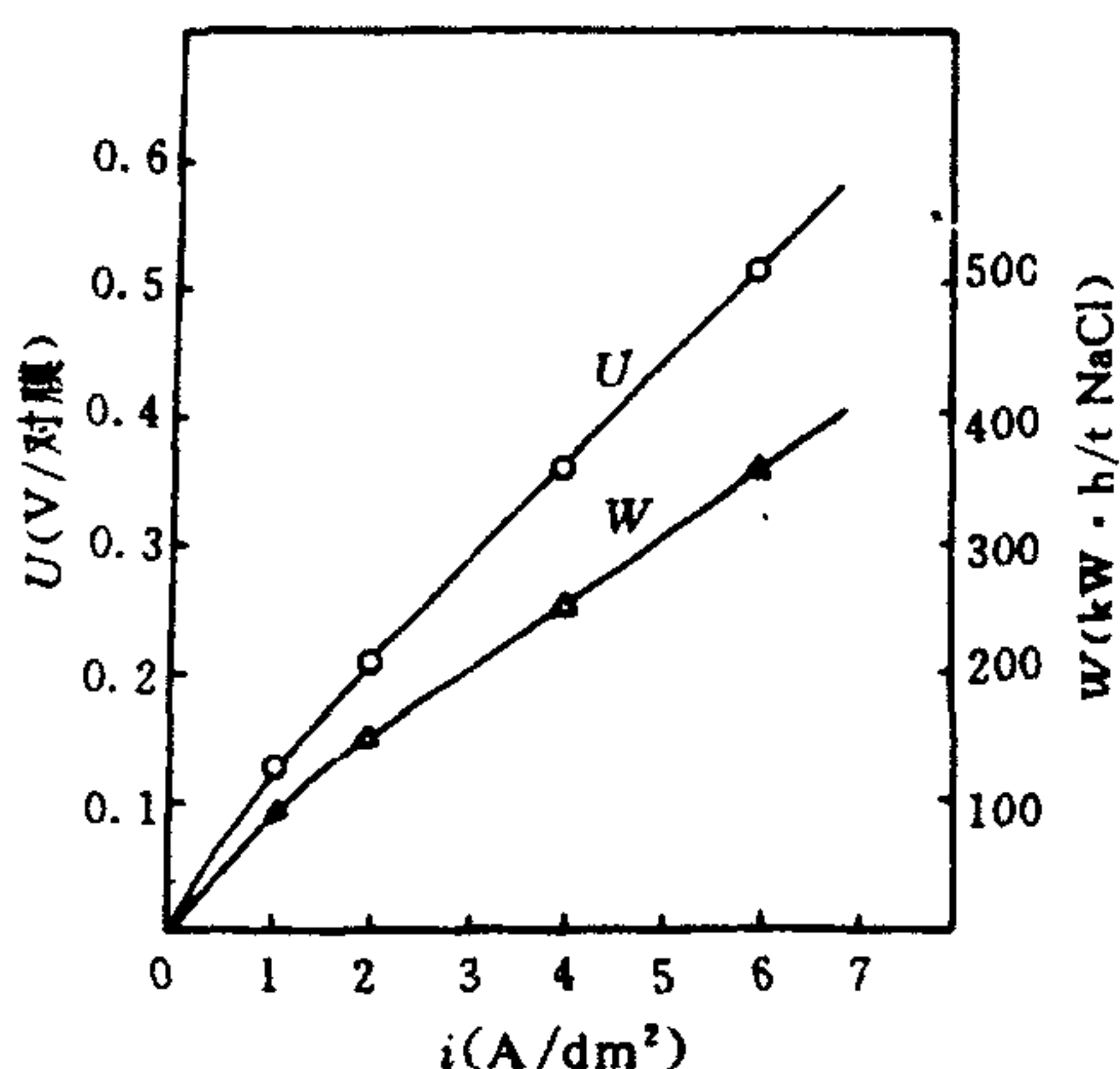


图 9-3 电流密度 i 与 U, W 的关系

实际装置运转时,提高电流密度,产量和浓缩液浓度都有所提高,但是耗电量也随之增加。根据电渗析器单位膜对电位降公式:

$$U = \frac{E_p}{n} + E_{MA} + E_{MK} + i(\tau_A + \tau_K + \tau_D + \tau_C) \quad (9-5)$$

式中, E_p ——电极电位;

n ——膜对数;

E_M ——膜电位;

A——阴膜;

K——阳膜;

i ——电流密度;

τ ——膜面电阻率;

D——脱盐室;

C——液缩室。

通常在一对电极之间组装上百对膜,即 n 较大,而膜电位 E_M 较小,因而起决定作用的是第三项。但由于括号内的电阻值受电流密度 i 影响较小,因而可以认为单位膜对的电压降和电流密度 i 成正比,亦即单位产盐量的耗电是随电流密度 i 的升高而增大。通常,一般由制盐成本的最小值求出最佳电流密度作为操作电流密度。按照实际经验,对于压滤型装置和水槽型装置用于海水浓缩的电流密度分别为 $3-4\text{A/dm}^2$ 和 2A/dm^2 为宜。

(2) 温度对浓缩操作的影响

温度上升,浓差渗透系数大幅度增加,电渗透系数也有一定程度的增加,因而浓缩液量增大,与此同时,离子迁移量变化较小。因此,浓缩液浓度下降,如图 9-4 所示那样。而且,在温度较低时,水溶液迁移量与电渗透之间存在着密切的关系,而在水温较高时,浓差渗透的影响变大。

另一方面,水温升高,系统电阻降低,因此,每对膜的电压降和单位产量的耗电量下降,如图 9-5 所示^[2]。

由于海水水温四季变化,影响浓缩效率。因此必须研究缓和水温影响的对策。例如,在秋季可以使用制卤工程中冷凝器的冷却海水来提高原海水的水温,以达到降低耗电量的目的。

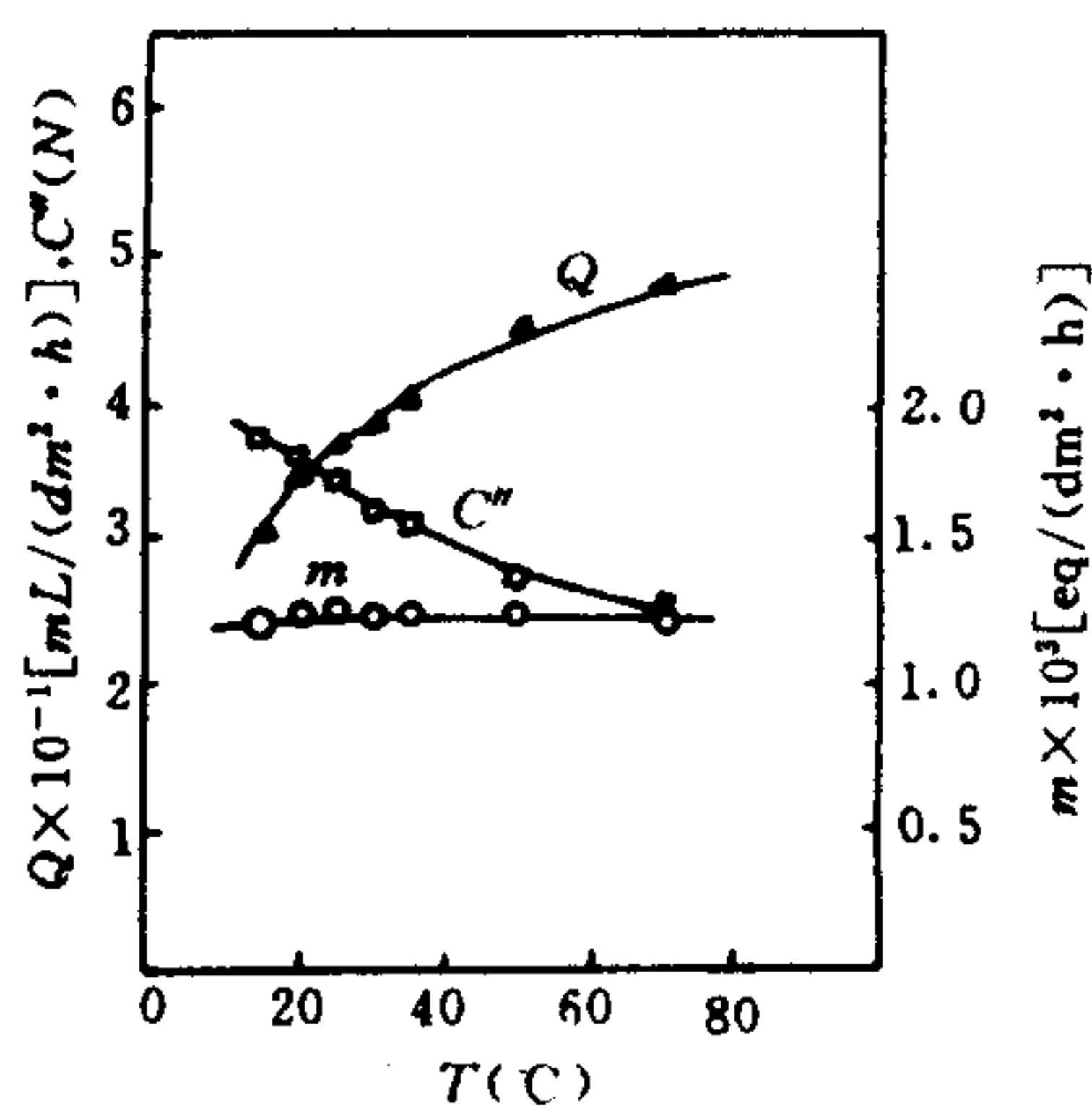


图 9-4 海水温度与 m, Q, C'' 的关系
(电流密度 $4\text{A}/\text{dm}^2$)

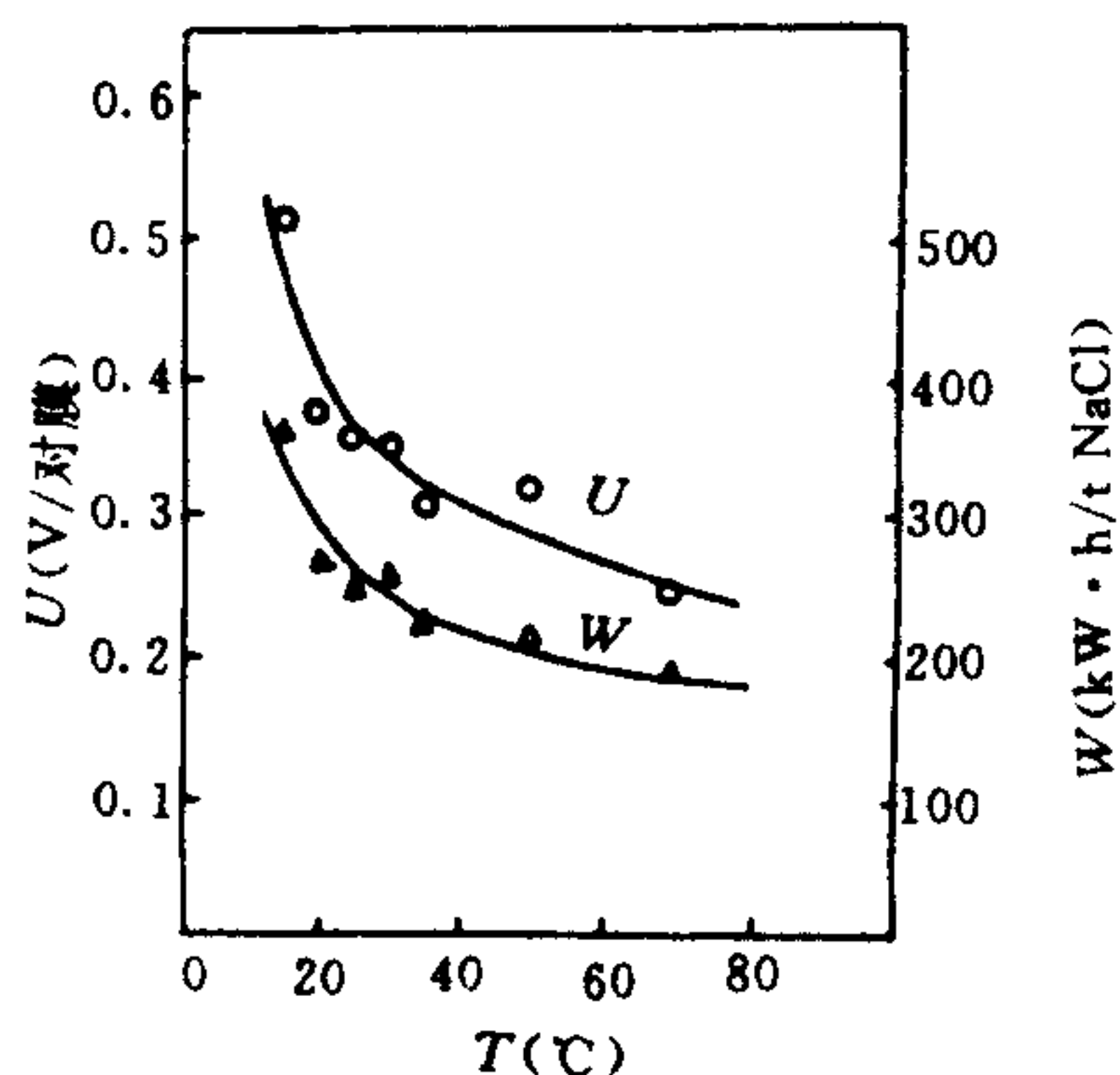


图 9-5 海水温度与 U, W 的关系
(电流密度 $4\text{A}/\text{dm}^2$)

(3) 脱盐率对浓缩操作的影响^[3]

脱盐率 ε 变化必然引起脱盐室内离子浓度 C' 的变化。随之,通过膜的离子的迁移量 m 、流液移动量 Q 以及浓缩液的浓度 C'' 也发生变化,如图 9-6 所示。此外,脱盐率提高,脱盐室内的电阻升高,因而单位膜对的电压降和单位产量的耗电量也随之增加。特别是当脱盐率达到 50%—60%以后,急剧增大,如图 9-7 所示那样。需要特别指出的是,随着脱盐率的升高,离子交换膜的选择透过系数 $T_{\text{Na}^{2+}}^{\text{Na}^{2+}}$ 向 1 靠近,即离子交换膜对离子的选择透过性能下降,如图 9-8 所示那样。结果,浓缩液中 Mg^{2+} , Ca^{2+} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} 等容易形成结垢的离子浓度增加了。由此看来,虽然提高脱盐率可以使海水提取费、预处理费、膜堆解体清洗费等下降,但单位产量,耗电量增加了,且结垢沉淀的危险性也增加了。电渗析法浓缩海水的脱盐率一般控制在 20%—30% 左右。基于此种情况,电渗析法浓缩电解质不必采用深度循环浓缩(脱盐)操作流程。

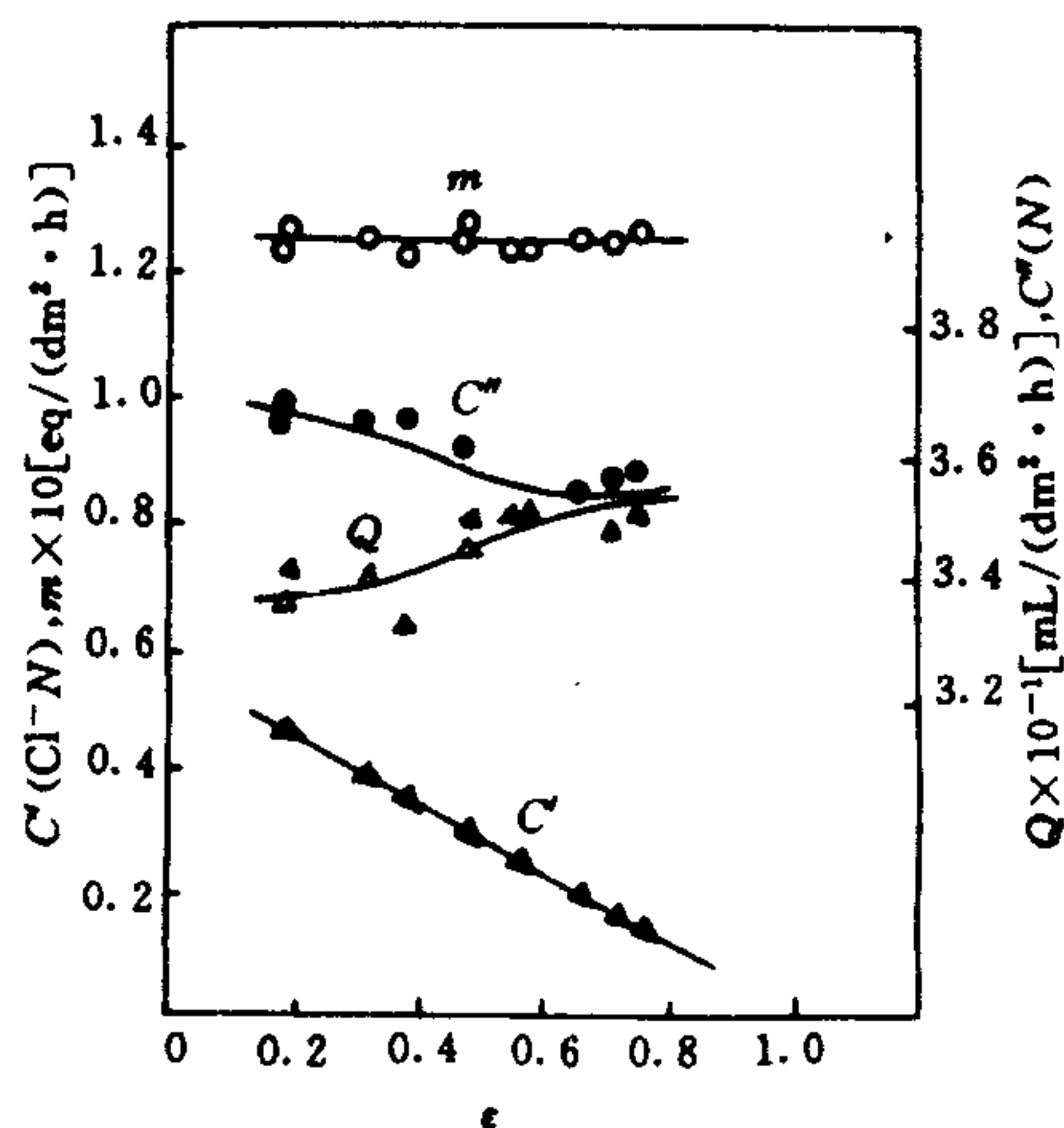


图 9-6 脱盐率 ε 与 C', Q, m, C'' 的关系
(电流密度 $4\text{A}/\text{dm}^2$, 水温 25°C)

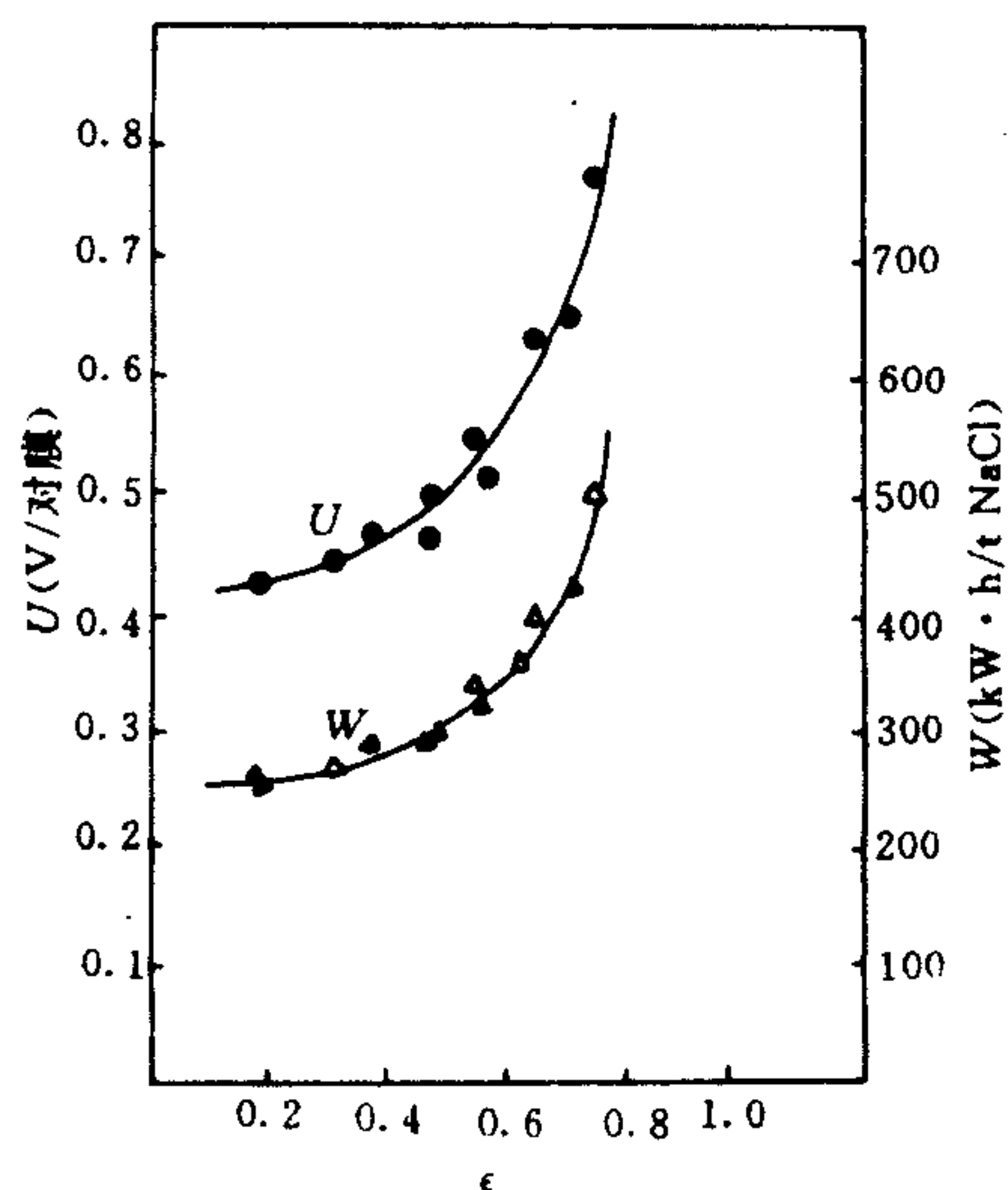


图 9-7 脱盐率 ε 与 U, W 的关系
(电流密度 $4\text{A}/\text{dm}^2$, 水温 25°C)

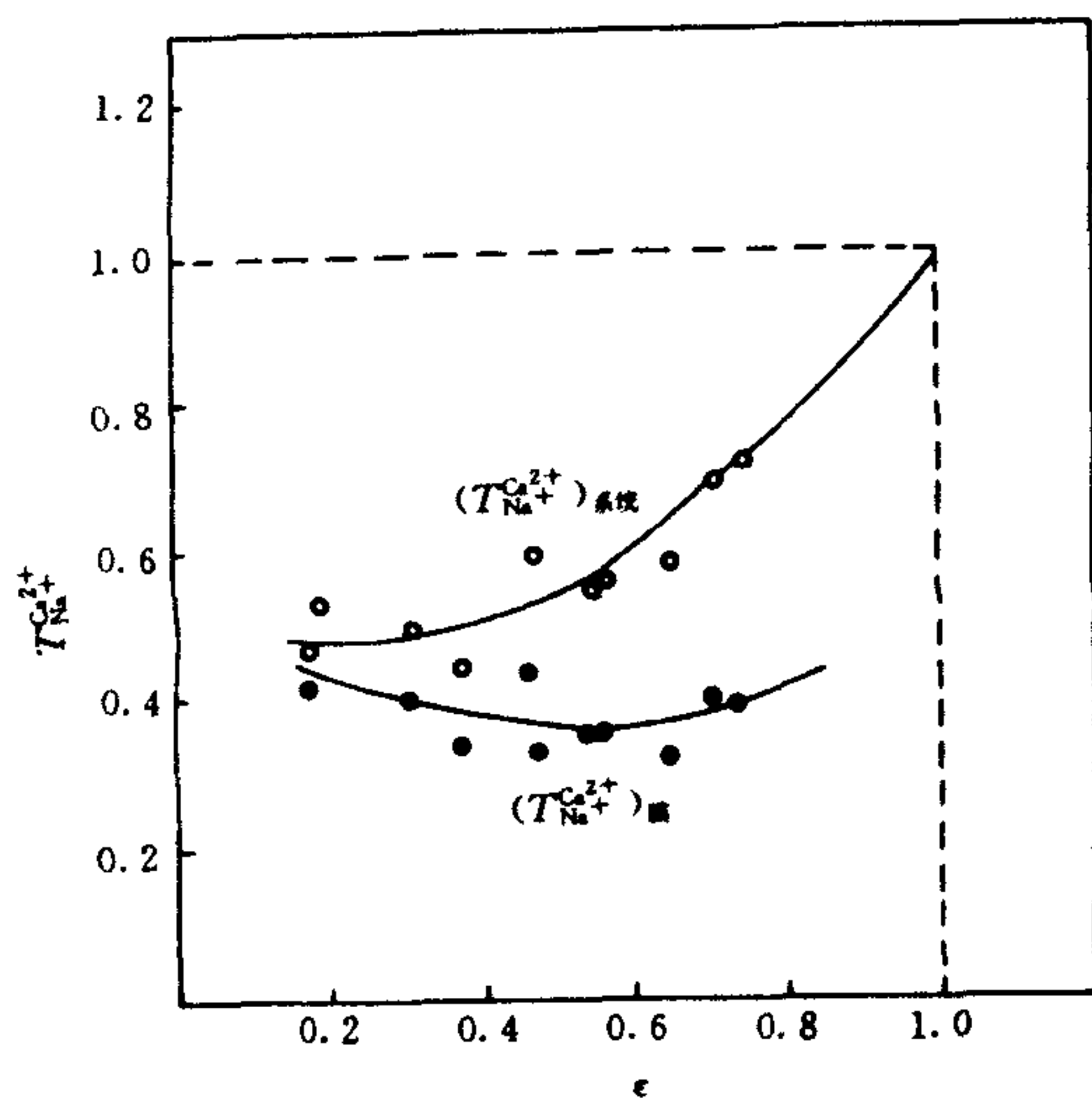


图 9-8 脱盐率 ϵ 与 $T_{Na_2SO_4}^{2+}$

(4) 流速对浓缩操作的影响

离子迁移量、溶液移动量和浓缩液浓度几乎不随脱盐室内海水流速的变化而变化。尽管当海水流速增大时,单位膜对的电压降和单位盐产量的耗电量因扩散层厚度减小而稍微下降些,但很不明显。在实际电渗析运转时,为了防止浓差极化和水解离发生,在提高脱盐室内溶液流速的同时,必须注意使脱盐室内和各个脱盐室之间流速分布均匀。实际装置采用的流速范围是 $4-6\text{cm/s}^{[4]}$ 。

3. 离子交换膜电渗析法浓缩海水制盐工艺流程

离子交换膜电渗析法浓缩海水制盐工艺主要由电渗析、蒸发结晶、干燥与包装以及供电、供汽四部分组成。其代表性的流程如图9-9所示。其中电渗析部分是整个工艺流程的

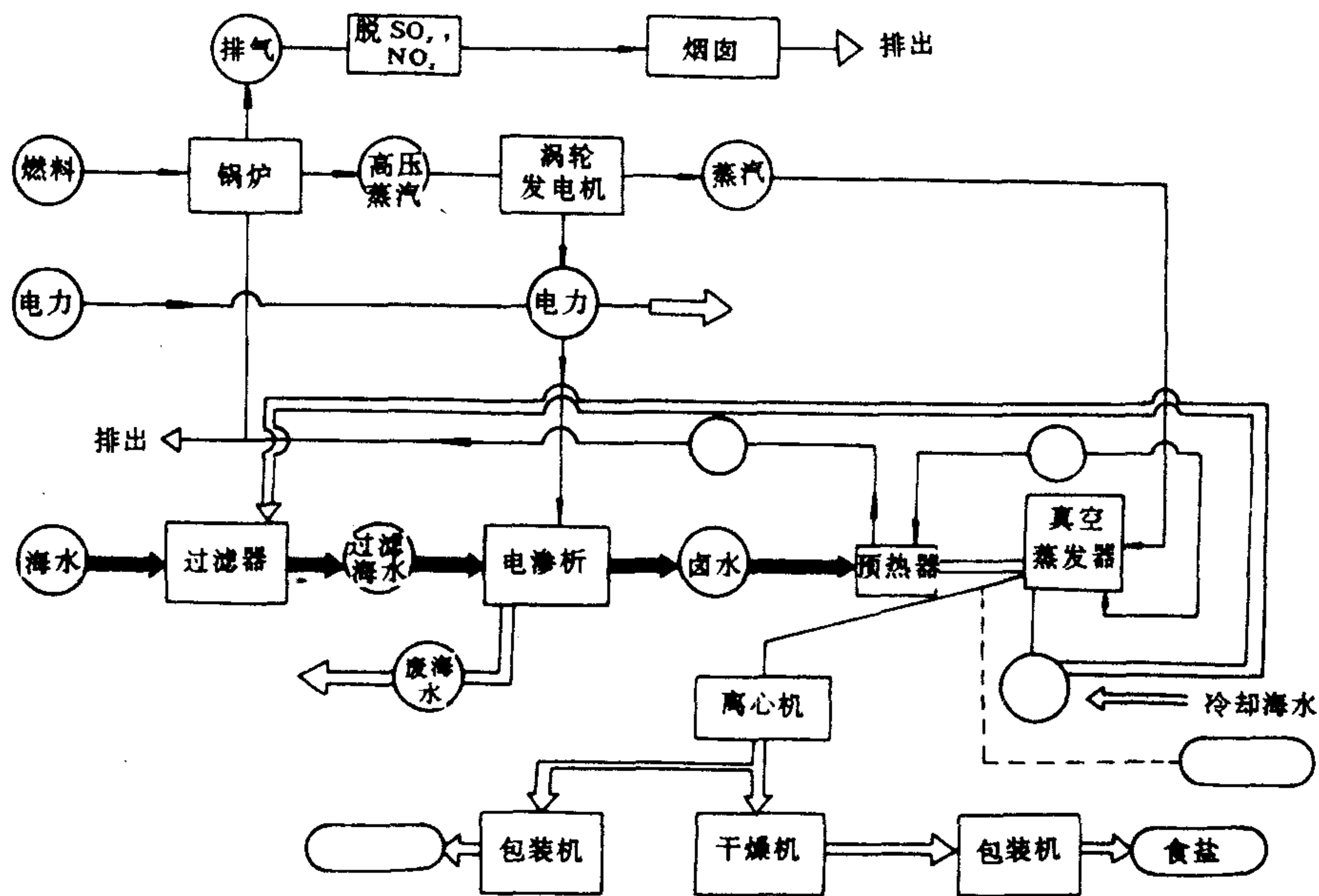


图 9-9 制盐工场流程图

心脏,这部分由海水的提取、预处理和电渗析组成。

(1) 电渗析装置

迄今,用于海水浓缩的电渗析装置主要有两种不同的结构形式。一种是压滤型装置,另一种是水槽型装置。前者类似于脱盐用的电渗析装置。海水浓缩时电渗析膜堆的主要电阻是离子交换膜的电阻。流液电阻较低。因此,浓缩用的隔板的布水孔和出水孔要尽量小以防止或减轻漏电现象,提高电流效率,后者是将阴、阳离子交换膜的边沿粘合成许多袋状浓缩室,置于水槽中。使海水自水槽下部逐渐上升,并在每个袋装浓缩室内装有卤水吸取管,只要卤水一流满即可取出。两种结构型式各具有优缺点。如压滤型结构较简单,易于制造,但水流阻力较大,故消耗动力较大;水质预处理要求较严格;另外由于机械夹紧,也易损伤隔板和离子交换膜,密封不好还会发生液漏现象。水槽型由于槽内水流阻力较小,所需动力耗电量较小,对水质预处理要求也较低。但是把膜粘接制备成袋状的浓缩室技术要求较高,尤其是制备大型装置更是一个比较困难的问题。此外,用这两种不同型式的电渗析装置浓缩海水时其工艺流程也不同。用压滤型装置进行浓缩海水基本上与海水或苦咸水淡化的流程形式一样,分为部分循环式和连续式两种;而水槽型则以阶梯式分段安装。借助重力使海水按自然顺序流动。这两种装置的制卤流程可参考图 9-10a, b^[5]。

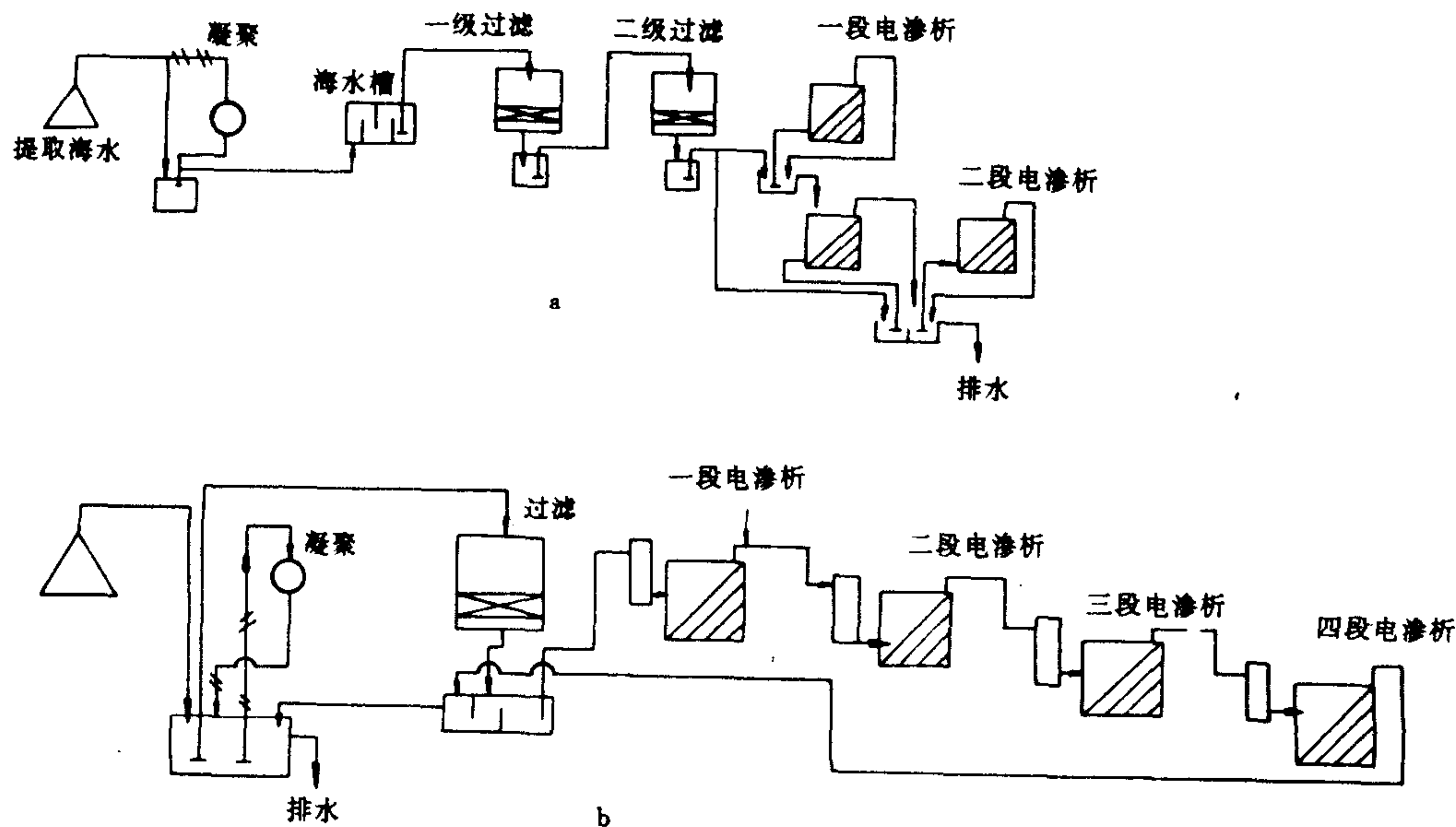


图 9-10 制卤流程

- a. 压滤型的电渗析制卤流程;
- b. 水槽型的电渗析制卤流程

从技术的发展趋势看,伴随着新的大容量压滤型电渗析装置的开发成功,今后浓缩海水制盐将全部采用压滤型装置。

(2) 海水的提取

取用海水的地点应以海水浓度高,浊度低,微生物少的地点为宜,同时也应注意到建厂的方便条件。

(3) 海水预处理

海水中既含有可溶性盐,还含有微生物、藻类、贝类、粘土、胶体等物质。无论是浓缩还是淡化,这些物质均会沉积在电渗析隔室内以及膜上,引起隔室内水流阻力增加,流量分布不均,导致发生局部极化现象。实践经验表明,电渗析膜堆的解体清洗周期及运转成绩与海水的预处理程度密切相关。

普通采用的海水预处理方法,无论是压滤型电渗析器还是水槽型电渗析器都几乎无例外地采用自动逆洗快速沙滤器,继而用特制的所谓精密过滤器进行二次过滤。日本通用的过滤器的概略规格及设计参数如表 9-1 所示^[6]。采用强力过滤可将原水浊度自 $5-20 \times 10^{-6}$ 降至 $0.2-0.5 \times 10^{-6}$ 。在这样的进水浊度条件下,实际运转的最好成绩在国外可达到半年至一年才拆洗一次的水平。水槽型装置还可采用连续式脉冲导入空气的方法来防止悬浊物的沉积。与离子交换膜电渗析法水处理技术一样,重视和加强海水预处理技术的研究是今后降低生产成本、保障稳妥运行的重要前提。

尽管如此,压滤型电渗析装置在采用过滤后的海水运转过程中,因过滤过的海水中残留的微粒胶体等物质的逐渐积累以及海水中微生物、细菌等的侵入和繁衍,仍难免会逐渐阻塞膜堆和污染离子交换膜,引起进水压力升高、电压升高的现象,因此,在正常情况下,每三至四个月要对膜堆进行一次解体或不解体清洗。

表 9-1 过滤器概略规格及设计参数

项 目			牌 号			
			1	2	3	4
活性炭	层高(mm)		600	100	---	---
	粒径(mm)		1.1	1.1		
	均匀系数		1.2	1.2		
砂	层高(mm)		600	500	600	500
	粒径(mm)		0.5	0.45	0.5	0.45
	均匀系数		1.4	1.4	1.4	1.4
卵石层高	(mm)		---	200	---	200
过滤速度	(m/h)		7-7.5	7-7.5	8.5	8.5
逆洗速度	(m/h)		30-35	30-35	30-35	30-35
正洗速度	(m/min)		0.1	0.1	0.1	0.1
过滤能力	[m ³ /(m ² ·h)]		8.5	8.5	8.5	8.5

(4) 调整海水的 pH 值

海水中的二氧化碳是电渗析过程中形成碳酸钙结垢的主要原因。通常采用往海水里加酸的办法来驱除海水中的二氧化碳。一般将海水的 pH 值调整到 6 左右时,海水中的 CO_3^{2-} 就不复存在了。这时每 1m³ 海水大约需加入 1.5 当量的无机酸。如果卤水循环操作,可以在卤水中加酸。这样所需酸量可大幅度降低,大约仅为海水里加酸量的 10% 左右。

(5) 防止硫酸钙析出

经计算表明,普通海水中 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 的离子积为 2.9×10^{-4} ,而该条件下 CaSO_4 的溶度积是 3×10^{-3} 。只要海水被浓缩 5 倍, Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 的离子积(7.25×10^{-3})就超过其 CaSO_4 的浓度积有可能在浓缩室内析出硫酸钙沉淀,造成隔室堵塞和损害离子交换膜。事实上,有时在浓缩室主体溶液中的 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 的离子积小于 CaSO_4 的溶度积时,在其膜表面上早就超过了对应的溶度积,硫酸钙已经析出来了。为了防止硫酸钙沉淀的析出,曾进行

过多方面的研究。最终由于研制成功了一价离子选择性透过膜,使这个棘手问题得以满意地解决。同时由于一价离子选择性膜的采用,卤水中 NaCl 的纯度和电流效率也都明显地提高了。

二、海水化学资源综合利用

海水中蕴藏着丰富的化学资源。据目前测定,地球上存在着 100 多种化学元素,其中近 90 种已在海水中发现了,而且储量也相当大。例如,从每千吨海水中可提取 23t 盐、3t 氢氧化镁、4t 芒硝、近 0.5t 钾、65kg 溴、25kg 硼、170g 锂、3g 铀和 965t 淡水。海水化学资源具有巨大的开发潜力,如图 9-11 所示。

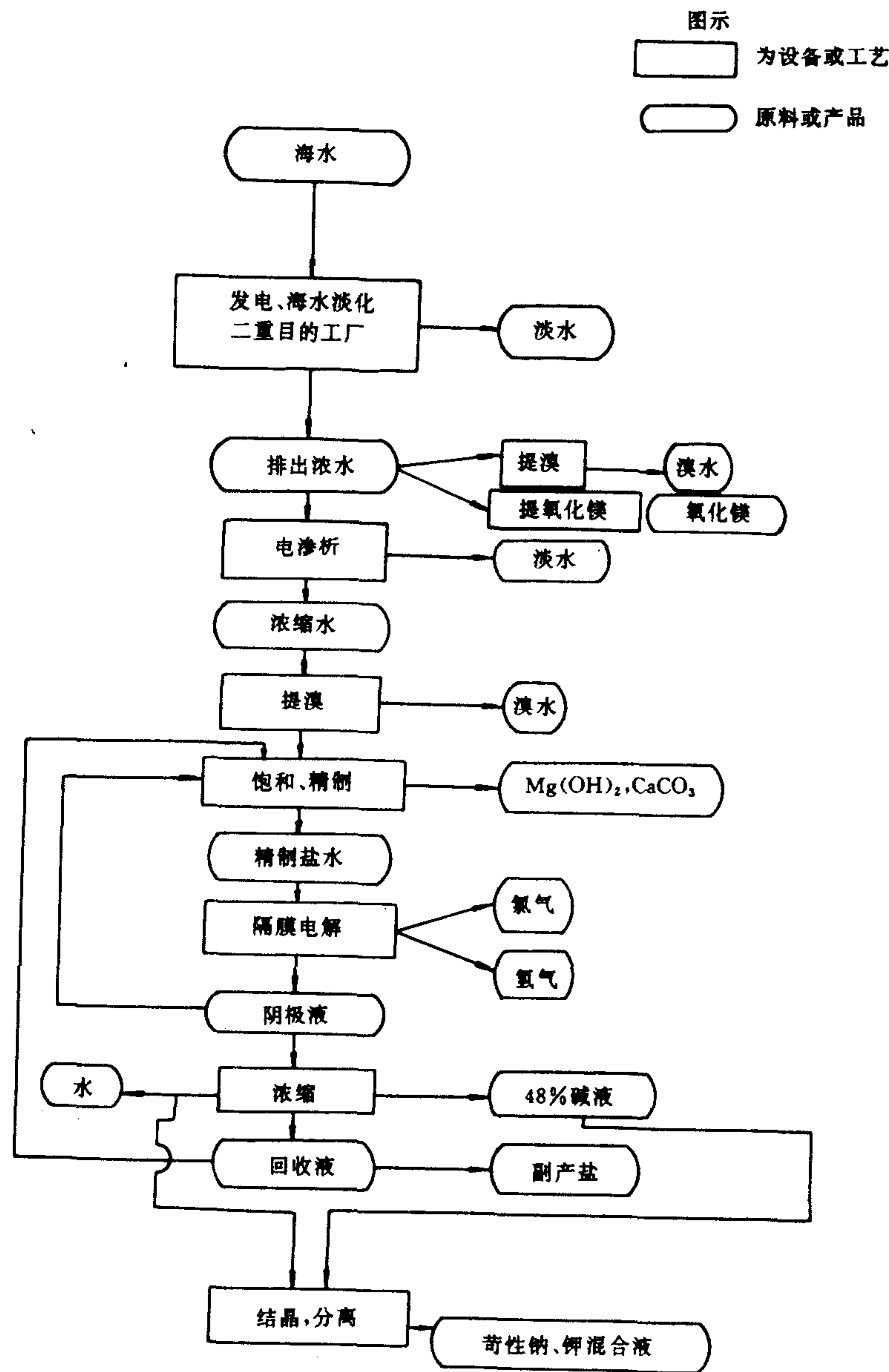


图 9-11 海水综合利用计划

近 20 年来,随着社会的发展,人口的增长,经济活动范围的扩大和科学技术的进步,陆地上某些化学资源日趋耗竭。越来越多的临海国家把开发利用化学资源的注意力从陆地逐渐转向海洋。人类已经初步具备了大规模开发利用海洋资源的能力。

当前,从海水中提取化学资源大体上有下述 3 种途径:

- ① 从苦卤中提取;
- ② 直接从海水中提取;
- ③ 从海水淡化浓缩液中提取。

无论以何种途径提取,在其工艺过程中都离不开离子交换膜电渗析过程。提高单一元素提取的技术水平,尽量完善工艺过程和降低生产成本是使海水化学资源提取利用从经济上得以过关的基础,把海水淡化与从浓缩液中提取其他化学资源结合起来,这也是近 20 年来国内外该项技术研究进展的主要动向之一。从技术和经济效益两方面来看,将海水淡化和海水化学资源的提取结合起来优越性较多,主要的有:

- ①从淡化厂所排出的浓缩海水的浓度是海水的 2 倍,因此,提取相同数量的海洋化工产品所需处理浓缩海水的量仅为常规海水的 $\frac{1}{2}$;
- ② 从淡化厂闪蒸发器中排出的浓缩海水的温度一般保持在 35℃,比普通海水水温高,且四季恒定,有利于提高化学反应速度,降低能耗和发挥设备生产能力;
- ③不需要另外设置提取海水、预处理、加氯杀菌等设备,可大幅度节省投资和工程造价,降低耗电量。

为了考察和评价电渗析技术在《海水淡化的副产物综合利用》计划中的作用及经济性,日本曾用电渗析装置进行了实验运行研究。试验结果如表 9-2 和表 9-3 所示^[7]。

表 9-2 电渗析浓缩试验结果

电压(V)	250	276	300	437
电流(A)	950	1 120	1 280	1 800
电流密度(A/dm ²)	4.9	5.8	6.6	9.3
脱盐液 Cl ⁻ 浓度(N)	0.98	0.96	0.93	0.72
溶液温度(℃)	34	33	36	33
浓缩液 Cl ⁻ 浓度(N)	4.42	4.67	4.82	5.18
浓缩液 Ca ²⁺ + Mg ²⁺ 浓度(N)	0.37	0.25	0.23	0.09
纯盐率 Na ⁺ + K ⁺ / Cl ⁻ (%)	91	95	95	98
电流效率(%)	87	87	88	90
每对膜电压降(V)	0.36	0.43	0.44	0.67
耗电量(kW · h/t)	220	250	250	370

表 9-3 电渗析浓缩溶液的成分

	排出咸水	浓缩咸水		
		1	2	3
电流密度(A/dm ²)		4.5	5.2	6.5
Na ⁺ (N)	0.86	3.76	3.90	4.35
K ⁺ (N)	0.019	0.12	0.13	0.14
Ca ²⁺ (N)	0.040	0.10	0.11	0.08
Mg ²⁺ (N)	0.21	0.22	0.24	0.15
Cl ⁻ (N)	1.02	4.20	4.38	4.72
SO ₄ ²⁻ (N)	0.11	0.005	0.005	0.004
Br ⁻ (N)	0.0016	—	0.007	—
B(ppm)	8	4	5	6

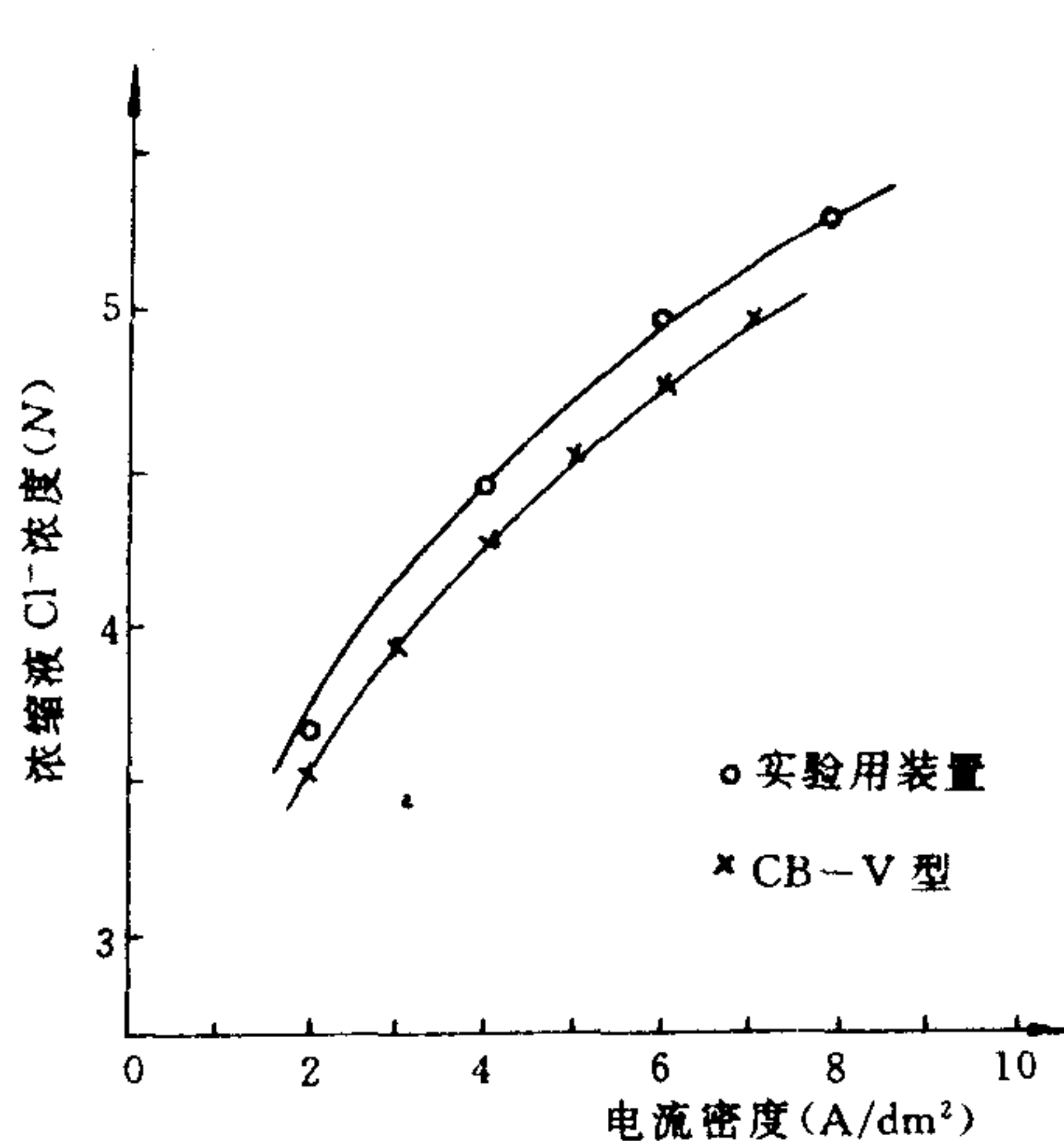


图 9-12 电流密度对浓缩液浓度的影响

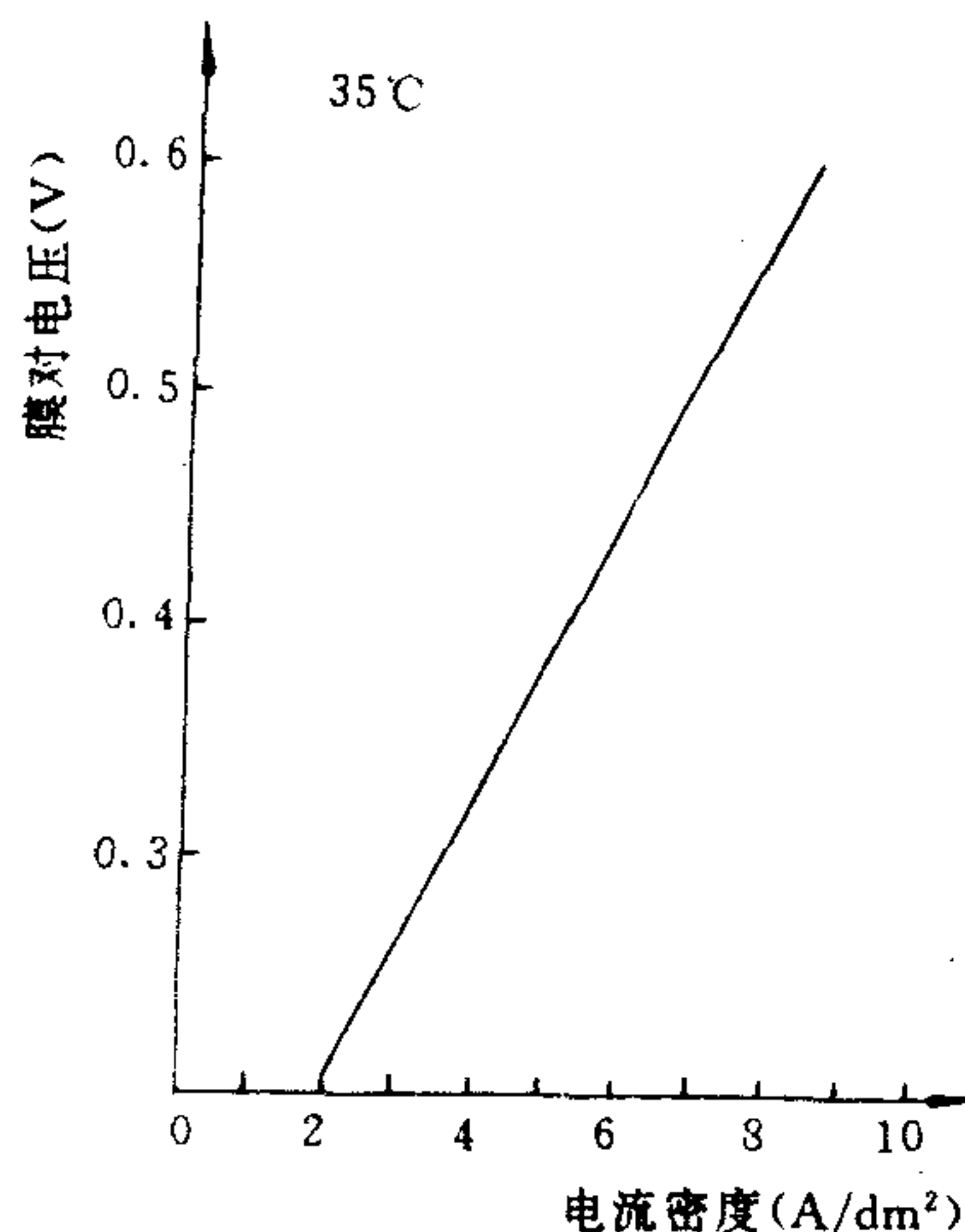


图 9-13 电流密度与膜对电压间的关系

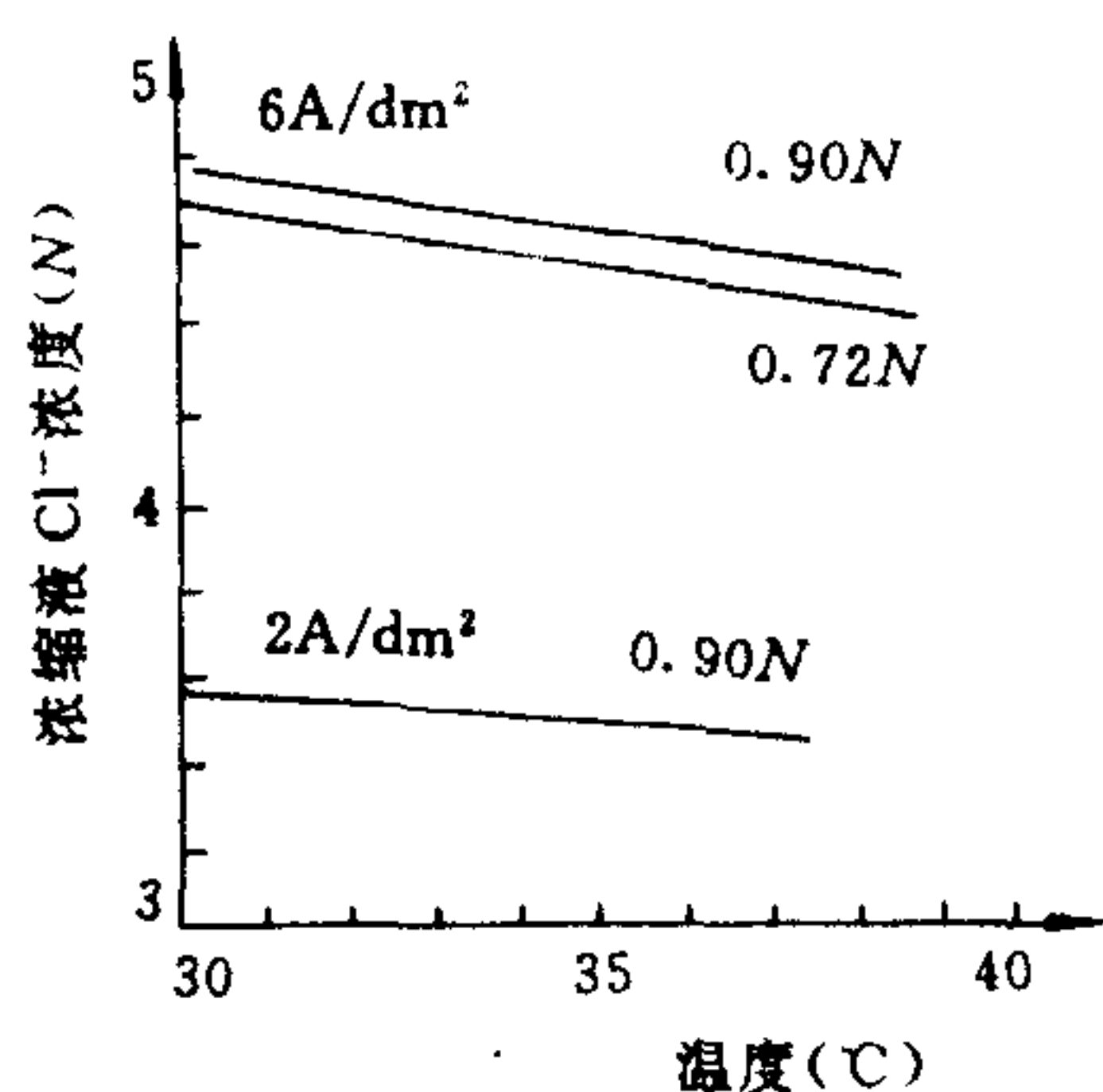


图 9-14 温度对浓缩液浓度的影响

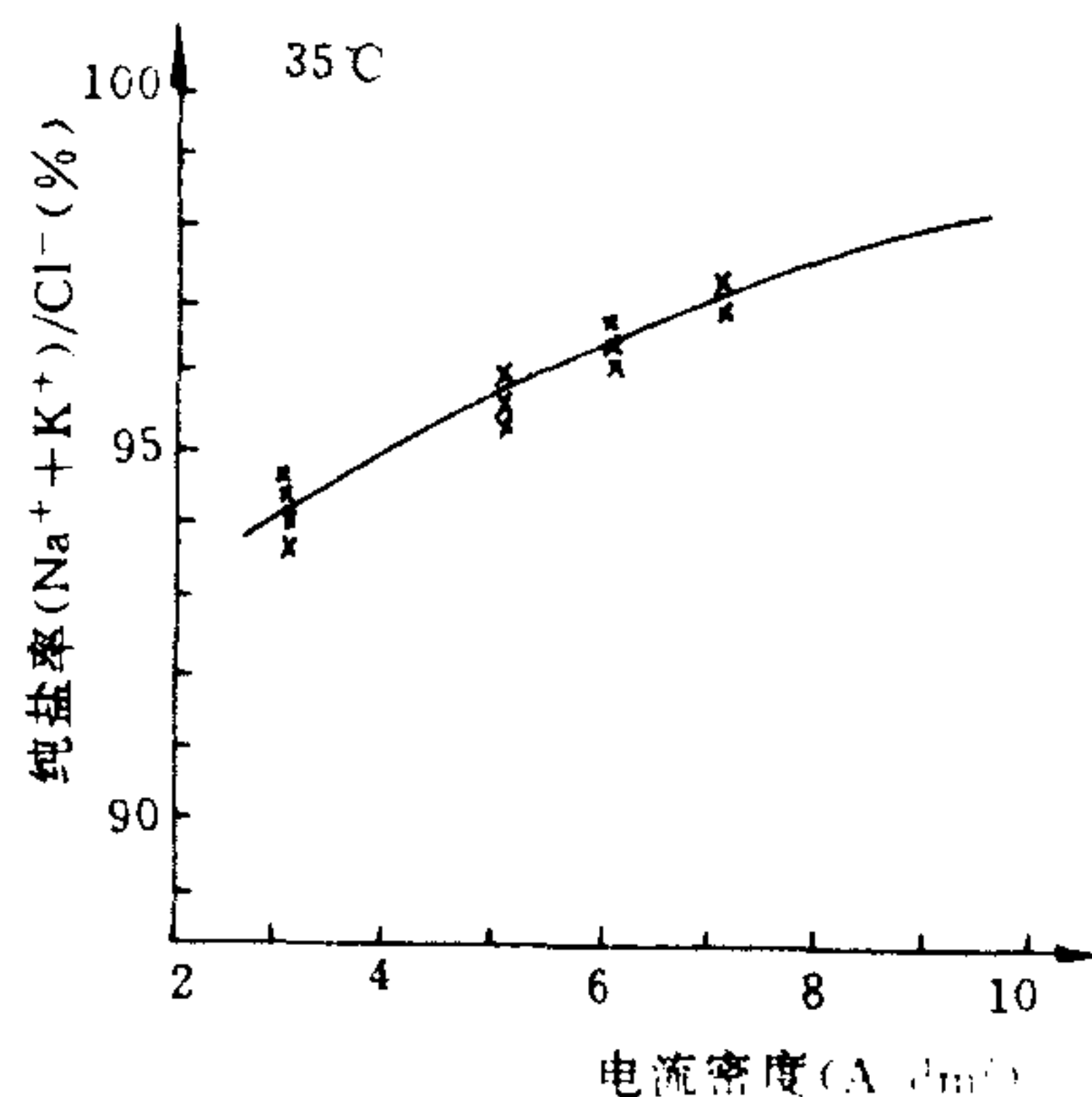


图 9-15 电流密度对纯盐率的影响

影响电渗析浓缩操作的主要参数关系如图 9-12 至图 9-15 所示。在操作电流密度 $6\text{A}/\text{dm}^2$ 的条件下,可以得到 NaCl 含量达 $270\text{g}/\text{L}$ 的浓缩液,且浓缩液中碱金属盐的含量即纯盐率在 97% 左右。另外,试验发现,电渗析浓缩液的温度系数为每度($^{\circ}\text{C}$)在 1% 左右。

根据日本当时的能源、材料和进口工业盐的价格,经过经济效益可行性分析,认为,在相同水平下概算的包括浓缩海水的生产成本、设备投资折旧费、利息、浓缩海水的精制费用在内的全部费用,在将电渗析技术加以若干改进之后完全有可能与进口工业盐的生产费用相竞争,并有希望以浓缩海水取代进口工业盐作为工业原料。

第二节 废水处理与水再生利用

利用离子交换膜电渗析的浓缩和脱盐的原理,能够有效地浓缩工业废水中的金属盐、无机酸、碱及某些有机电解质等,不仅使废水净化,使之可以回用,防止污染,同时还可回收有价值的成分,变废为宝。这一膜法废水处理技术可以使废水处理流程构成闭路循环。是某些传统的废水处理方法所无法达到的。因此,这种膜法废水处理技术已日益受到人们的重视,在许多种废水的处理中获得成功,收到了显著的社会经济效益。其中达到实际应用规模的包括从酸性废液中回收无机酸和金属;从电镀与金属加工废水中回收铬、镍、铜、锌、镉和银,并使水回用;从亚硫酸盐造纸废水中回收亚硫酸盐;电影胶片定影、显影废液处理再用;从碱法

造纸黑液中回收碱以及放射性废水浓缩处理、城市污水处理再利用等方面。从目前发展趋势来看,这种废水处理技术的应用领域愈来愈扩大,并且展现出广阔的发展前景。

一、含重金属离子废水的处理

用电渗析方法处理含重金属离子废水的一个成功的实例是刻蚀工艺和电子工业中印制线路板氯化铜废水的处理^[8-10]。在印制线路板生产工艺中,用刻蚀液刻蚀铜箔的方法来生产线路板,故有大量的被刻蚀下来的铜离子被水冲洗下来,成为工业废水中的主要有害离子而被排放。一个年排废水 20 万立方米电路板的小型工厂,一年内就要排放掉将近 30t 金属铜,这不仅浪费了铜资源,而且严重地污染了环境。

处理刻蚀工艺含铜废水的传统方法是中和沉淀法或者离子交换法。中和沉淀法存在着废水处理工程占地面积大,耗用大量化学试剂以及处理后水中含盐量高,尤其是 Cl^- 含量高而不能直接回用的缺点;而采用离子交换法处理,因废水中铜离子浓度高,则存在离子交换树脂负荷重、失效快和再生频繁、运行费用高和易造成二次污染的弊端。但是在该离子浓度范围内恰恰是离子交换膜电渗析技术的最佳适用范围。所以,采用电渗析法对该种废水进行预除盐,使溶液中铜等离子浓度降低到离子交换法适用范围后,再用离子交换法深度除铜。同时,使水中总含盐量大幅度降低,尤其是能影响印制线路板质量的 Cl^- 等离子被深度脱除,这样处理过的水便可回用;同时,将离子交换再生液返回到电渗析系统进行再处理;从电渗析浓缩液中回收金属铜,整个处理工艺构成闭路循环系统,是一种较经济合理的处理方法。

我们对离子交换膜电渗析法处理氯化铜废水的技术可行性和经济性进行过系统研究和评价。主要结果如下:

(1) 氯化铜溶液的脱盐及浓缩特性

采用定电压循环脱盐和浓缩。其时间关系曲线分别如图 9-16 和图 9-17 所示。由图我们清楚地看出,用电渗析法处理氯化铜溶液时,随着电流密度的升高或通电时间的延长,呈现出良好的脱除和浓缩性能。据有关文献^[11]报道,当电流密度足够高时,铜的浓缩液极限浓度可达 $4.9N$ 。即使在浓缩液与除盐液铜离子浓度比达 900 倍以上的条件下,仍然呈现出良好的脱除和浓缩特性。

(2) 离子交换膜的适应性

对未使用过的原膜与使用 8 个月之久的离子交换膜进行性能测试,结果见表 9-4。表中数据表明,离子交换膜的各项性能指标基本上没有发生变化。这清楚地表明,所选的离子交换膜处理酸性刻蚀工艺含铜废水并没有出现所谓“中毒”现象,换言之,所选的膜是适用的。

表 9-4 国产异相离子交换膜使用前后性能

膜 类	含水量(%)	交换容量(meq/g,干)	面电阻($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	迁移数
使用前阳膜	49.98	2.23	8.32	0.968
使用后阳膜	50.20	3.12	9.14	0.970
使用前阴膜	37.24	2.13	12.28	0.973
使用后阴膜	39.57	2.23	9.00	0.981

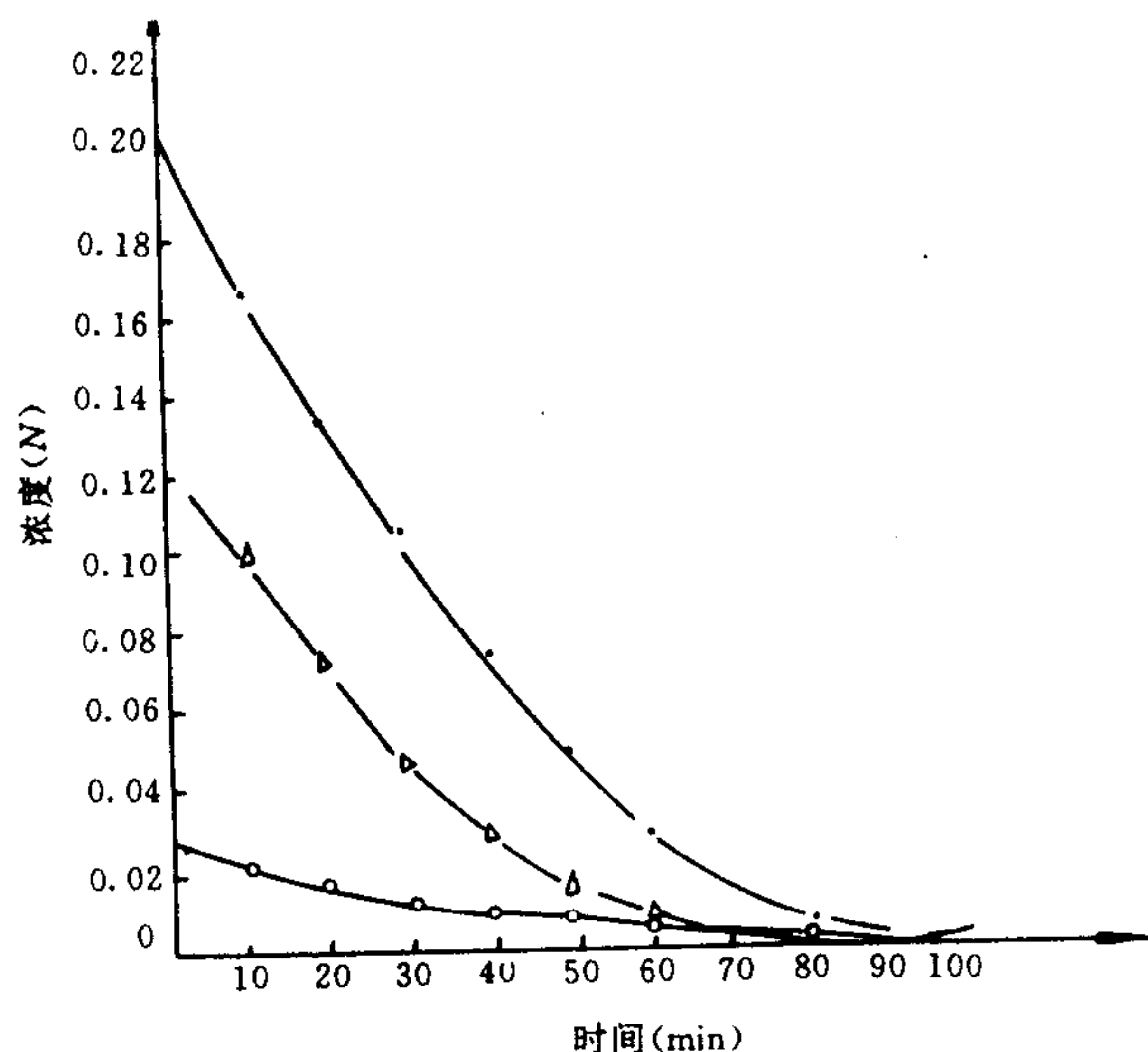


图 9-16 脱盐液出口浓度与时间的关系曲线

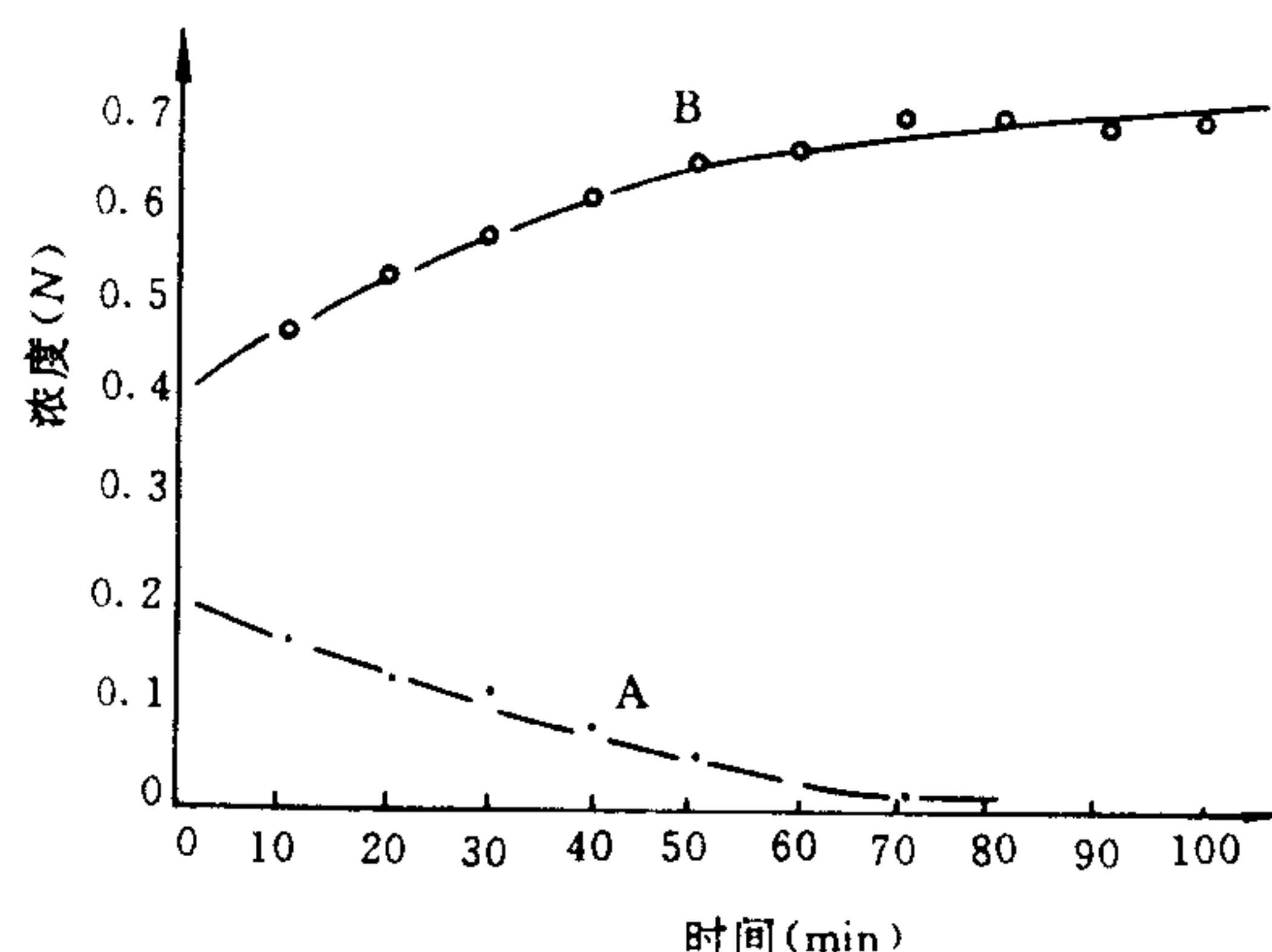


图 9-17 电渗析器出口的铜离子浓度和运转时间的关系

A. 脱盐曲线; B. 浓缩曲线

(3) 电耗评价

电渗析法处理氯化铜废水时,其浓缩液与除盐液的浓度倍数 P 与电渗析本体耗电量 W 之间的关系如图 9-18 所示。原废水铜离子浓度在 1000—3000mg/L 的范围,而除盐液铜离子浓度降至 20mg/L 以下时,每处理 1m^3 废水的本体耗电量低于 $1.0\text{kW} \cdot \text{h}$,在浓缩液中铜离子浓度高于 20g/L,除盐液中铜离子降到 20mg/L 以下的情况,每处理 1m^3 废水的本体耗电量在 $3.0\text{kW} \cdot \text{h}$ 左右。可见,用离子交换膜电渗析法处理刻蚀工艺中的氯化铜废水,在原液 pH 值为 3 以下,耗电量还是比较低的,而且电流效率也比较高(70%以上)。这清楚地表明,用电渗析法处理氯化铜废液,在能耗方面也是可以接受的。

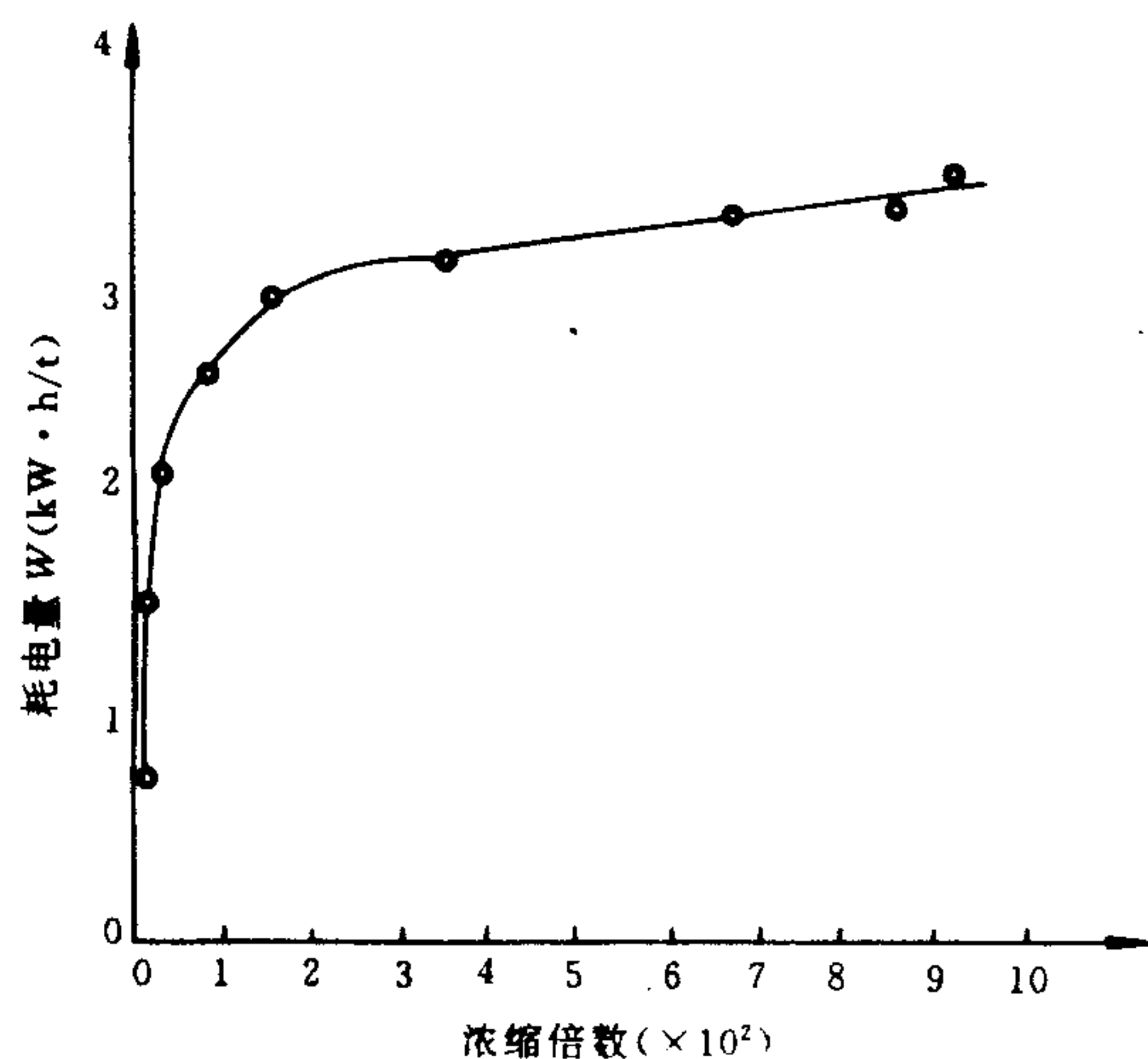


图 9-18 耗电量(处理 1t 水)与浓缩倍数的关系

用电渗析法处理含铜废水,防止金属氢氧化物在膜面和阴极室内沉淀,防止金属铜在阴极表面上析出以及防止氯气在阳极上的释出是保障装置连续稳妥运行和防止空气污染的技术关键。为此,我们研究和开发出了有效的技术。主要包括:

- ① 将原水严格进行预处理,除去所含的油脂和悬浮物;
- ② 选用合适的电极液,并添加适用的添加剂;
- ③ 选用合理的操作参数;
- ④ 调换电极极性操作。

工业规模的处理流程如图 9-19 所示。将从刻蚀工艺排出的含铜废水收集于储池中,经过适当的预处理后,泵入电渗析装置进行浓缩和除盐。采用循环式流程。当除盐液中铜离子浓度降至 20mg/L 以后,泵入离子交换柱深度除铜和除盐;而浓缩液中铜离子浓度超过 20g/L 以后去置换槽提取金属铜。离子交换后的出水中铜离子浓度低于 0.5mg/L,总盐浓度低于 500mg/L,可回用来冲洗印制线路板。由于处理后的水中含盐量很低,尤其是 Cl^- 含量很低,所以能保障或有利于提高线路板的质量。

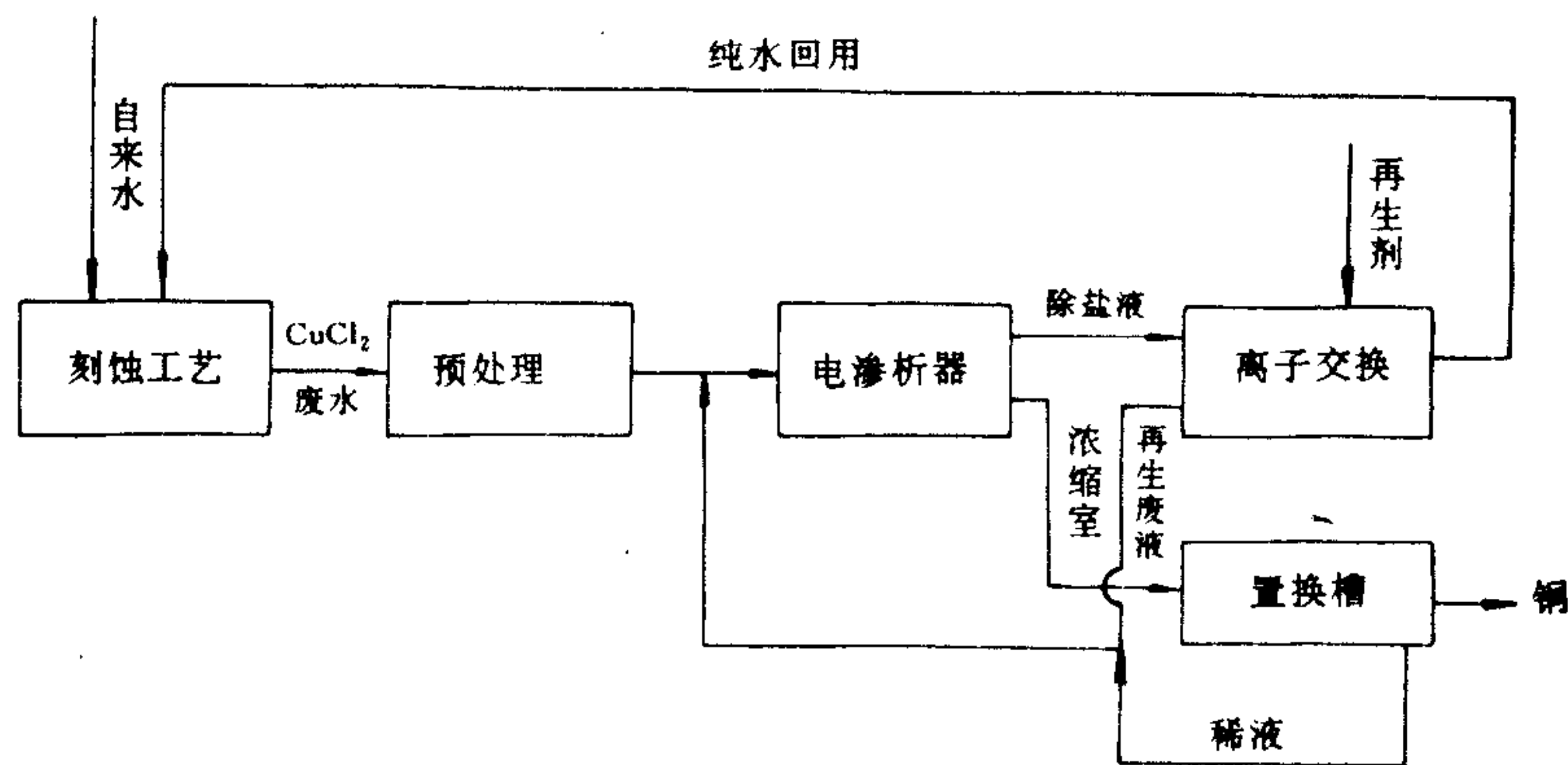


图 9-19 电渗析离子交换法处理印制电路板含铜废水工艺流程

工业规模的系统装置已经连续运行 5 年。每处理 1m^3 废水的总成本为 0.73 元,而每回收 1kg 铜可获利 2.5 元(1986 年)。所回收的金属铜的品位可达 98% 以上。不仅根治了环境污染问题,而且回收了铜和水资源,产生了显著的社会效益和经济效益。

用电渗析方法处理含重金属离子废水的另一个实例是含锌废水处理^[12]。

锌盐是重要的化工原料,广泛应用于电镀、化纤、化工、冶金及活性炭制备等工业中。而在某些工业中却又有大量的含锌废水排出。水溶液中锌离子的浓度超过 2mg/L 就会危害农作物,高于 0.01g/L 就对鱼类及其他水生物产生致命危害。因此,许多国家规定锌离子的允许排放浓度为 5mg/L。所以,为消除污染,回收锌盐,治理含锌废水并从中回收有价值的锌盐是很有意义的。迄今,比较有价值的处理回收方法有沉淀法、离子交换法、电解法和膜分离(电渗析或反渗透法)等。与其他方法相比,电渗析方法处理可以实现闭路循环工艺,达到治理和回收两重目的,具有较强的竞争能力。

研究结果表明,锌离子具有和铜离子类似的良好电渗析脱除和浓缩的性质。这是由于它们均对离子交换膜具有较好的选择透过性的缘故。其试验结果分别见图 9-20 和图 9-21。

由图 9-20 可以看出,含锌废水经电渗析处理很易达到排放标准 5mg/L 以下。电流效率保持在 90%;同时在试验条件下,随着运转时间的延长,浓缩浓度持续上升,呈现良好的浓缩性能。其浓缩液浓度可以满足回用于生产工艺的要求。

电渗析法处理含锌废水的技术关键是防止氢氧化锌沉淀和金属锌在阴极上析出。这是由于在 ZnCl_2 水溶液中阴极反应为:



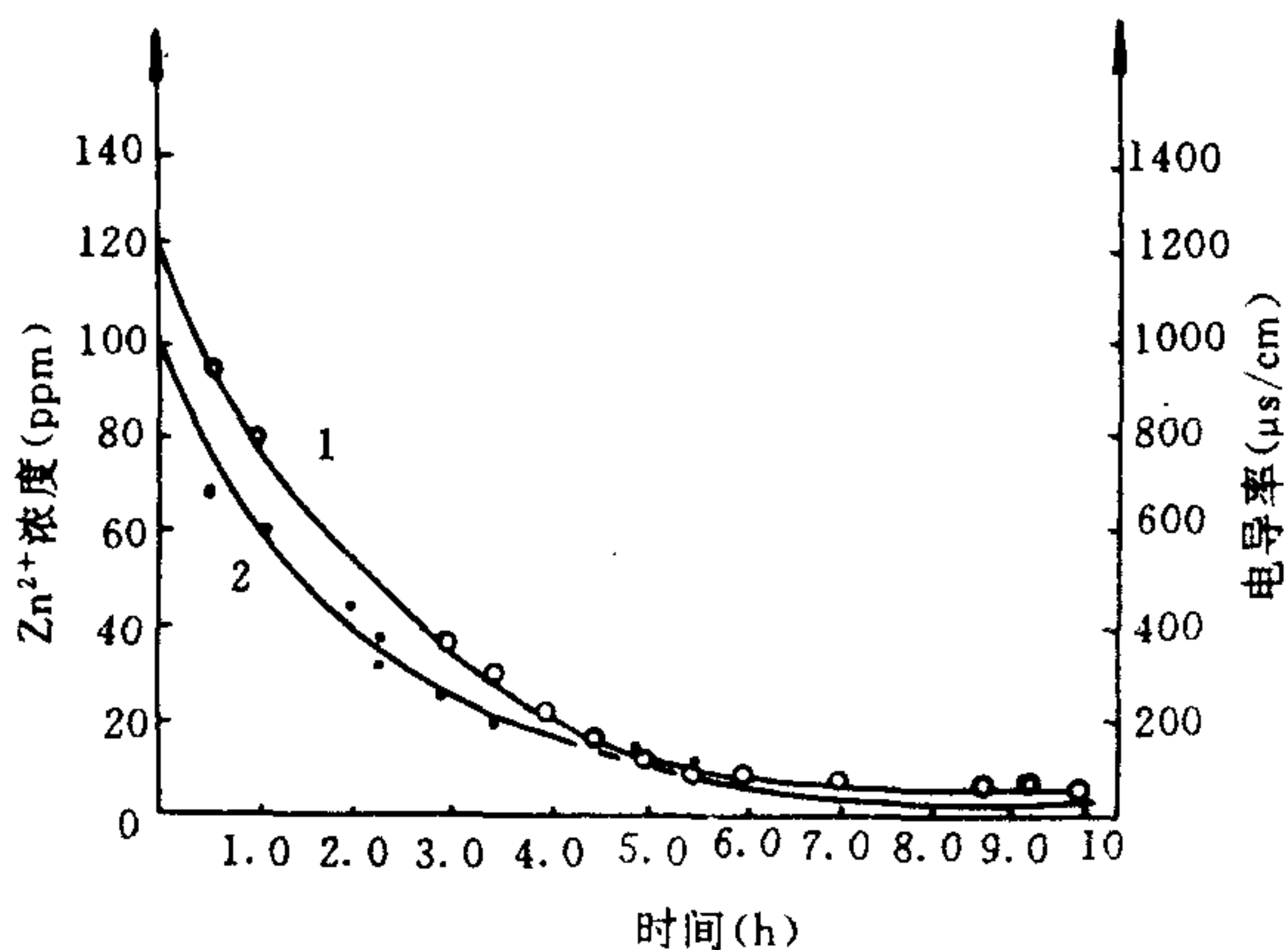


图 9-20 循环脱锌离子浓度、电导率与时间的关系
1. 电导率与时间关系; 2. Zn^{2+} 浓度与时间关系

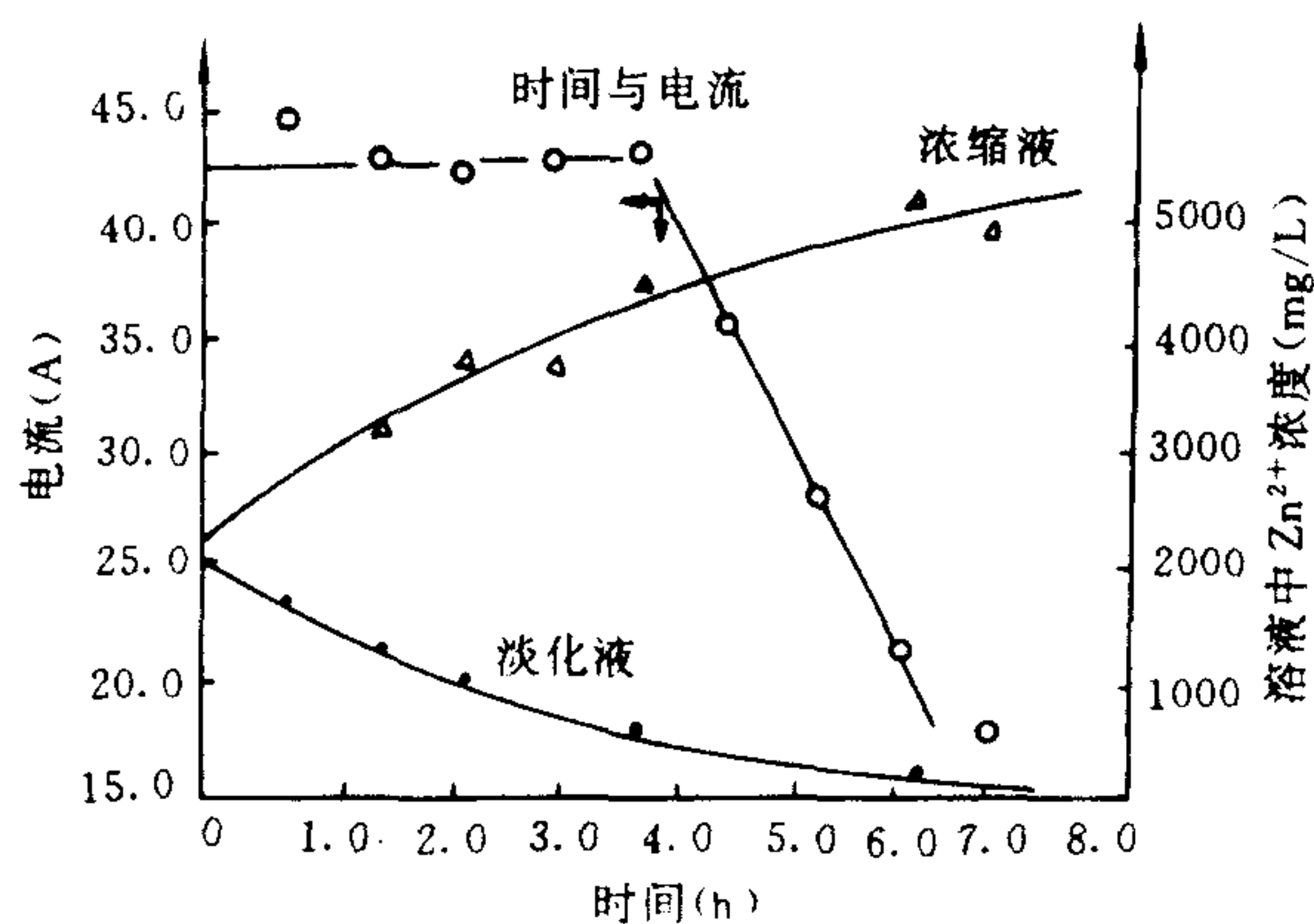


图 9-21 电渗析浓缩 ZnCl_2 溶液的浓缩和除盐时间关系
(温度范围 25—29℃)

氢在一般金属阴极上析出的超电压较锌高很多。故在通常含锌废水的锌离子的浓度范围在阴极上将首先不断析出锌。加之,在 ZnCl_2 溶液中 Cl^- 对大多数金属的电极过程均有活化作用,因此加剧了锌析出过程。显然,当水溶液中 Zn^{2+} 浓度更高时,锌的析出现象将更严重。在阴极上一旦析出金属锌,则呈树枝状自阴极向阳极方向伸展,严重损伤离子交换膜。

为了防止发生上述现象,我们进行过系统研究,开发出了有效的方法。主要包括:

(1) 调节电极液酸性运行

研究表明,当电极液 $\text{pH} > 3$,易析出金属氢氧化物和金属锌,而电极液 $\text{pH} < 1$ 则电流效率低。电极液 pH 在 2—3 范围可保持较高的电流效率并可有效地防止金属锌在阴极上析出。这显然是由于 H^+ 浓度升高,析出电位提高,在阴极上首先释氢的缘故。

(2) 控制原水适当的 pH 值

在用氯化锌溶液测定极限电流密度的过程中,开始随着电流密度的升高,除盐液的 pH 值呈线性升高;当接近极限值时, pH 值变化平缓;超极限电流后, pH 值又呈线性升高。极化之前的变化是由于 H^+ 的迁移速率远远大于 Zn^{2+} 而造成的。接近极限电流密度时,水分子聚然解离,大量的 OH^- 迁向浓缩室,在膜面和隔室内形成 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 沉淀。大量的 H^+ 被主体溶液带出,所以除盐液的 pH 值变化缓慢。电流密度继续升高,达到阳膜水解离极限电流密度时,由于 Zn^{2+} 促进阳膜比阴膜更激烈地发生水解离,使大量的 H^+ 迁向浓缩室,因此,使除盐液的 pH 值再次随电流密度的升高呈线性变化。所以,为了保持良好的除锌率和电流效率,必须适当将原水酸化。但是,若 pH 值过低,锌离子的脱除率反而下降。如表 9-5 所表明的那样。为了既防止膜堆发生沉淀又保持良好的锌离子的脱除效果,在用电渗析法处理含锌废水时,须注意控制原水的适当的 pH 值。

表 9-5 原水 pH 值对电渗析脱除 Zn^{2+} 效果的影响

原水 pH 值	原水 Zn^{2+} 浓度 (ppm)	层流速 (cm/s)	脱 Zn^{2+} 率 (%)	电流效率 (%)
2.8	130	6.0	36.9	87.0
3.3	116	6.0	39.7	90.6
5.5	124	6.0	29.0	71.0
2.82	125	9.0	36.0	88.1

(3) 定期调换电极极性操作

用于某厂处理 ZnCl_2 废液的电渗析装置于 1985 年投入应用, Zn^{2+} 的回收率大于 90%, 不仅根治了环境污染, 而且取得了较大的经济效益。

日本也报道了一个电渗析法处理含铜、锌离子废水的实例^[13], 在将锌、铜板制成铜、锌丝时, 通常用硫酸洗液进行表面清洗, 结果排放的废水中不仅含有铜、锌等重金属离子, 而且还混有油脂、悬浮物等杂质。在这样的废水中重金属离子通常含量都在每升数十毫克至上百毫克之间。采用离子交换和电渗析相结合的处理工艺是成功的, 不仅使废水经处理后可以回用, 而且还可回收锌、铜等盐。迄今已经达到工业化生产。其废水处理流程如图 9-22 所示, 将

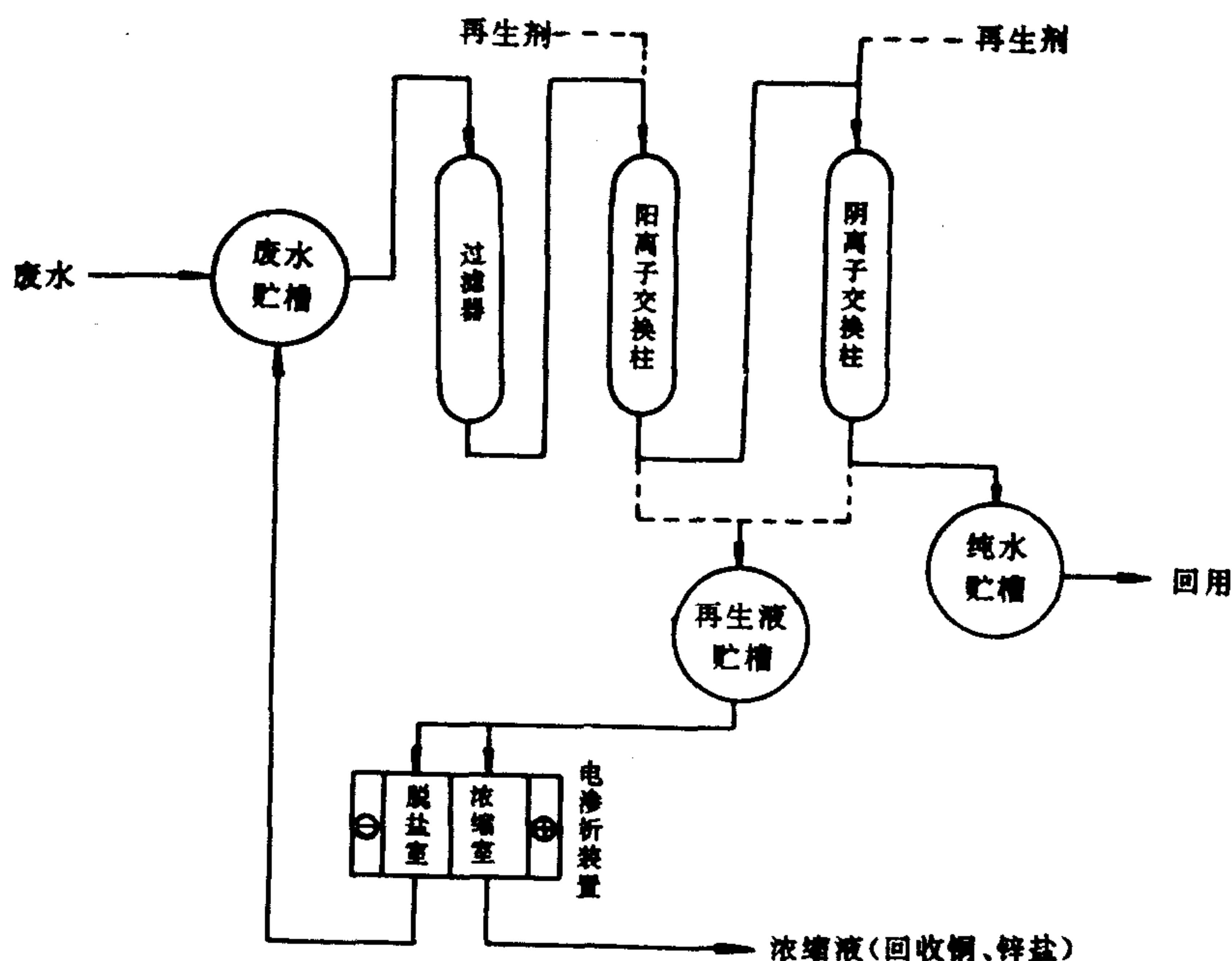


图 9-22 电渗析法处理含铜、锌离子废水流程

废水放入废水池中贮存起来, 先通过活性炭过滤器除去其中的悬浮物和有机物, 接着通过阳、阴离子交换柱(设两个系列的离子交换柱), 从离子交换柱流出的纯水贮于纯水贮池中, 回用。其中一个系列离子交换柱达到饱和的时候, 就用另一个系列代替之。用再生剂将达饱和的离子交换柱进行再生。把富集了铜、锌离子的再生液放入再生液贮槽(通常浓度达每升数千毫克), 接着用电渗析装置将该再生液进一步浓缩处理。当浓缩液中金属盐浓度达 10% 左右时再回收锌、铜盐。另一方面, 电渗析后的脱盐液中, 金属离子的含量已降低到 1000mg/L 以下, 可与原废水混合后, 再一次进行循环处理。

离子交换树脂的再生剂分别是盐酸或硫酸(阳柱)和氢氧化钠(阴柱)。

如上所述, 用电渗析装置浓缩含锌、铜废水的技术关键是保持原废水和电极液的适当 pH 值。换言之, 用该法处理再生废液时, 假若 pH 太低, 则电流效率较低, 但是, 假若 pH 过高, 则在阴极上甚至在膜堆内部的隔室间容易析出金属(铜、锌等)或金属氢氧化物。而该流程的独到之处就是将离子交换和电渗析技术巧妙地结合在一起, 通过离子交换使废水纯化(出水水质通常铜、锌离子含量在 0.5mg/L 以下), 另一方面把废水浓度浓缩到适于电渗析方法的范围。同时还进行了预酸化, 以至于再适当调节 pH 后就可稳妥运行。为了防止电渗

析浓缩时电极反应产物氯气的释放,电极液预先用硫酸进行酸化或者直接用稀硫酸再生离子交换树脂。

实际运转结果表明,采用该方法处理含铜、锌离子的废水与传统的用碱沉淀法相比较,不仅节省大量碱,而且不会造成二次污染,既可回收纯度较高的铜、锌盐,又可使废水回用,还减轻了劳动强度。

直接用电渗析法处理金属表面加工的酸性废水的再一个实际用例是上海光明电镀厂电渗析废水处理装置。该厂每天排放 600t 含有少量油和铁、镍、铜、锌、钴等重金属离子的工业废水。原来采用中和法处理,消耗大量碱,有时还达不到排放标准。后改用电渗析法处理,可使水回收 90% 以上,基本上达到了闭路循环。处理每吨废水耗电量仅为 $0.3\text{kW}\cdot\text{h}$ 。

二、从纺织和合成纤维工业废液中回收硫酸盐

在纺织工业和合成纤维工业以及硫酸盐法造纸工业的废液中常含有硫酸钠、硫酸锌、硫酸铜、亚硫酸钠等盐类。这些盐类可以很方便地用电渗析法将其浓缩回收,重复利用,达到既回收有用物资又免除废水污染危害的双重目的。

硫酸钠的溶解度受温度影响很大。例如在 30°C 时,每 100g 水中溶解 Na_2SO_4 50g,在 15°C 时则只能溶解 9g。利用这种特性,使电渗析进水溶液控制在 30°C ,并采用较大的电流密度操作,使浓缩液近于饱和状态。然后再将该浓缩液流入结晶槽中冷却,使其结晶析出 Na_2SO_4 晶体,离心分离,回收 Na_2SO_4 。母液再升温到 30°C 泵入电渗析器的浓缩室循环浓缩。整个流程如图 9-23 所示。

实验证明,浓缩硫酸钠的电流效率和回收单位重量的硫酸钠耗电量,与溶液的 pH 值有关。当废液的 pH 太低时电流效率也低,回收单位重量的硫酸钠的耗电量较高。所以保持适当的 pH 值对于用这种流程来回收硫酸钠是很重要的技术关键。

三、造纸黑液处理

在碱法造纸工艺蒸煮工序排出含有烧碱和木质素等物质的黑液是迄今对环境造成严重危害的主要污染源之一。由于碱法造纸黑液废水中含有大量有机物和硅酸盐,采用普通电渗析法回收碱液时,阴膜会受到严重污染。曾有人提议采用中性膜和阳膜组装电渗析装置来处理黑液,但是由于电流效率低,实用价值不大。近几年来,国内外研究采用单阳膜电解的工艺,其流程如图 9-24 所示,在技术上是可行的。通常采用循环式流程,使黑液通过阳极室循环,其中的 Na^+ 透过阳膜进入阴极室。阴极室通入稀碱液循环之,阴极反应产生的 OH^- 离子与阳极室迁移来的 Na^+ 保持平衡,因而碱液浓度不断升高。阳极反应产生的 H^+ 中和了黑液中的 OH^- ,所以黑液 pH 值逐渐下降。从回收碱后的黑液中还可进一步分离回收木质素、糖类、低分子量的有机酸等。这样处理,不仅消除了公害,而且回收了烧碱和木质素等有用物质。

目前,采用此法,回收每吨烧碱实际电耗在 $3500\text{kW}\cdot\text{h}$ 左右。假若进一步开展木质素等物质的综合利用,用该法处理碱法造纸黑液还是很有前途的。

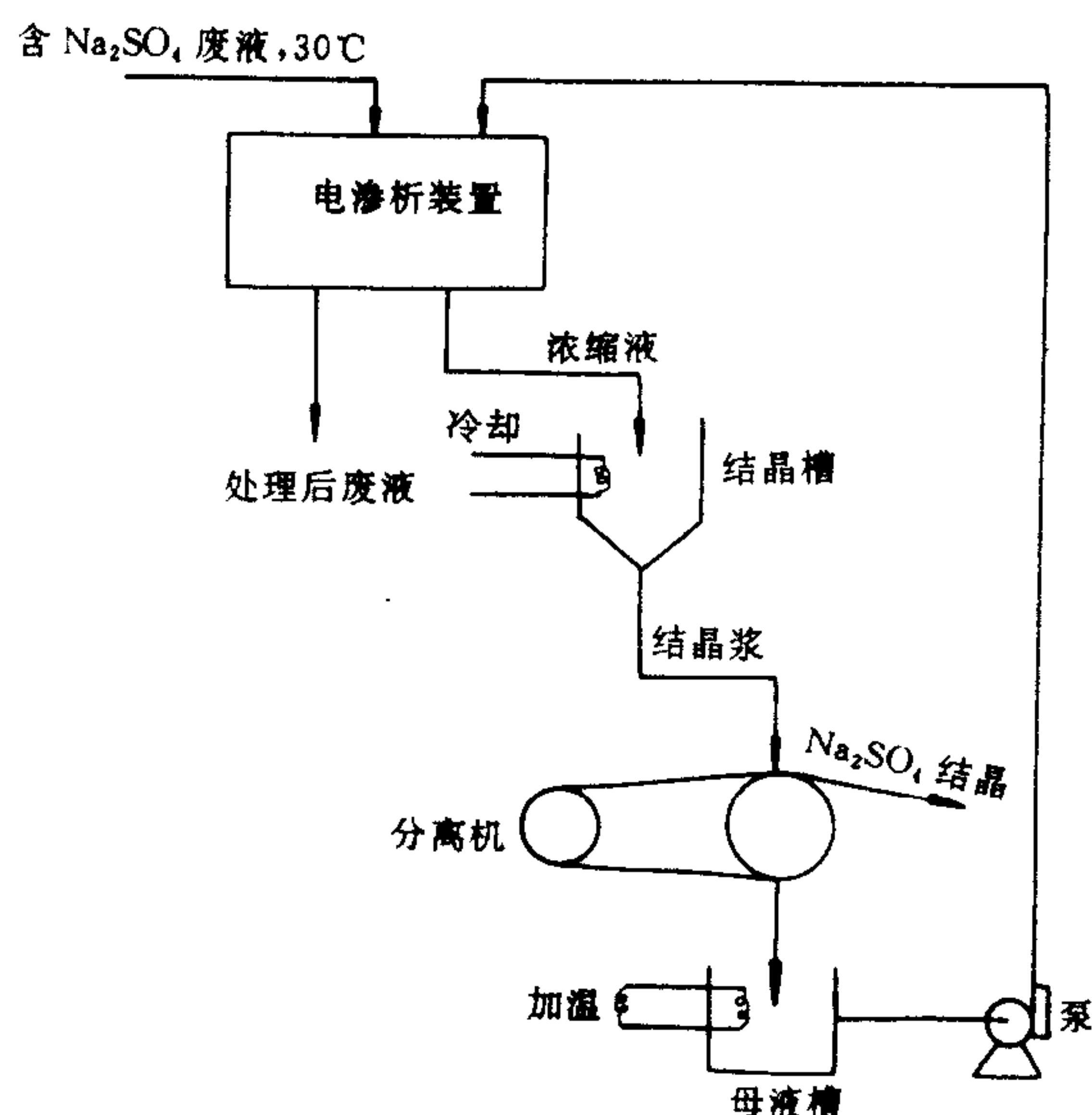


图 9-23 Na₂SO₄ 浓缩回收流程图

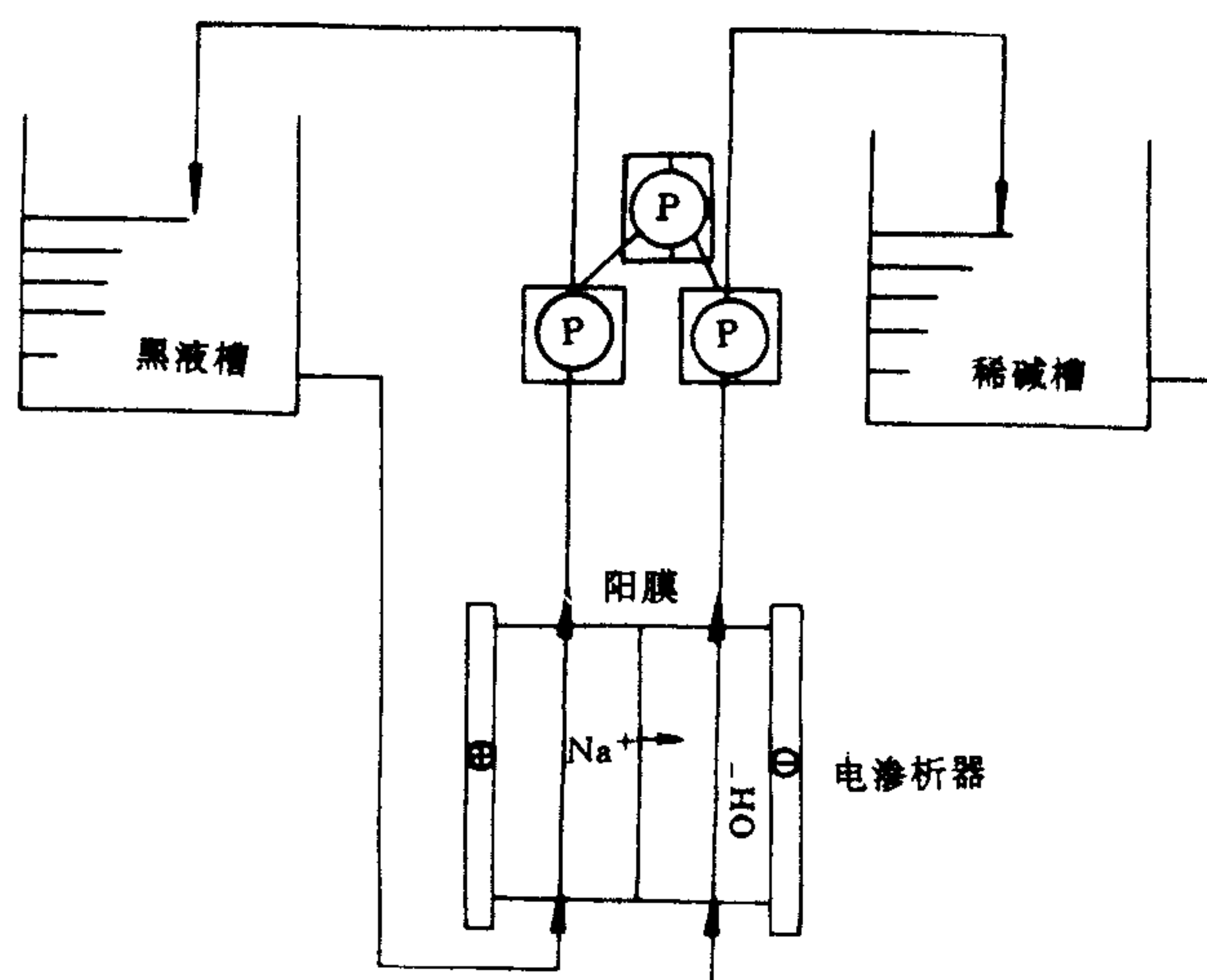


图 9-24 电渗析法回收造纸黑液中碱的工艺流程图
(图中 P 为提升泵)

亚硫酸盐纸浆废液中含有未反应的亚硫酸盐和具有不同分子量的木质素磺酸盐以及糖类、低分子量的有机酸等。也可以采用离子交换膜电渗析法回收亚硫酸盐,使之循环使用。并可开展木质素等物质的综合利用。例如,木质素磺酸盐可用作胶粘剂,糖类、低分子量的有机酸可用作食品、药剂和洗涤剂生产的原料。

四、电镀废水的处理

电镀废水中含有铬、铜、锌、镍、镉等多种重金属离子以及氰化物等,对人体危害极大。大、中、小型电镀厂遍布各地,每天都在排放有害物质。寻求切实可行的电镀废水的处理方法,目前仍在积极研究中。除了中和沉淀法、电解法、离子交换法、超过滤法等外,电渗析法用于处理某些电镀废水,例如处理镀镍废水,目前已经达到实用化程度,被广泛地推广应用。

镀镍制品水洗槽的洗涤液经电渗析处理,浓缩液返回电镀槽;脱盐液用做洗涤水。经电渗析处理后,其浓缩比可大于 100,一般情况下可从水洗槽中回收 90% 以上的镍盐。

电镀废水处理工艺流程如图 9-25 所示,在电镀流水线的第一段水洗槽上装有电渗析装置,这样,不仅将排放出的大部分镍盐回收回来,而且还可以提高后一段的清洗效果。假若电镀槽中使用了有机电解质,那么少量可能会被带到废水中去。为此,在进行电渗析之前,必须进行预处理,将其除去,以防止离子交换膜遭受污染。

电渗析法处理镀镍废水另外一个值得注意的问题是选取合适的操作条件。由于硫酸镍和氯化镍就是在中性条件中也会发生水解反应,产生氢氧化镍沉淀。所以,为了防止发生这种故障,必须选择适当的操作电流密度。表 9-6 列出了电渗析法处理镀镍废水通常选用的操作电流密度,可供参考。

假若电镀清洗废液中镍离子的浓度较低,可以用离子交换和扩散渗析组合流程来处理。

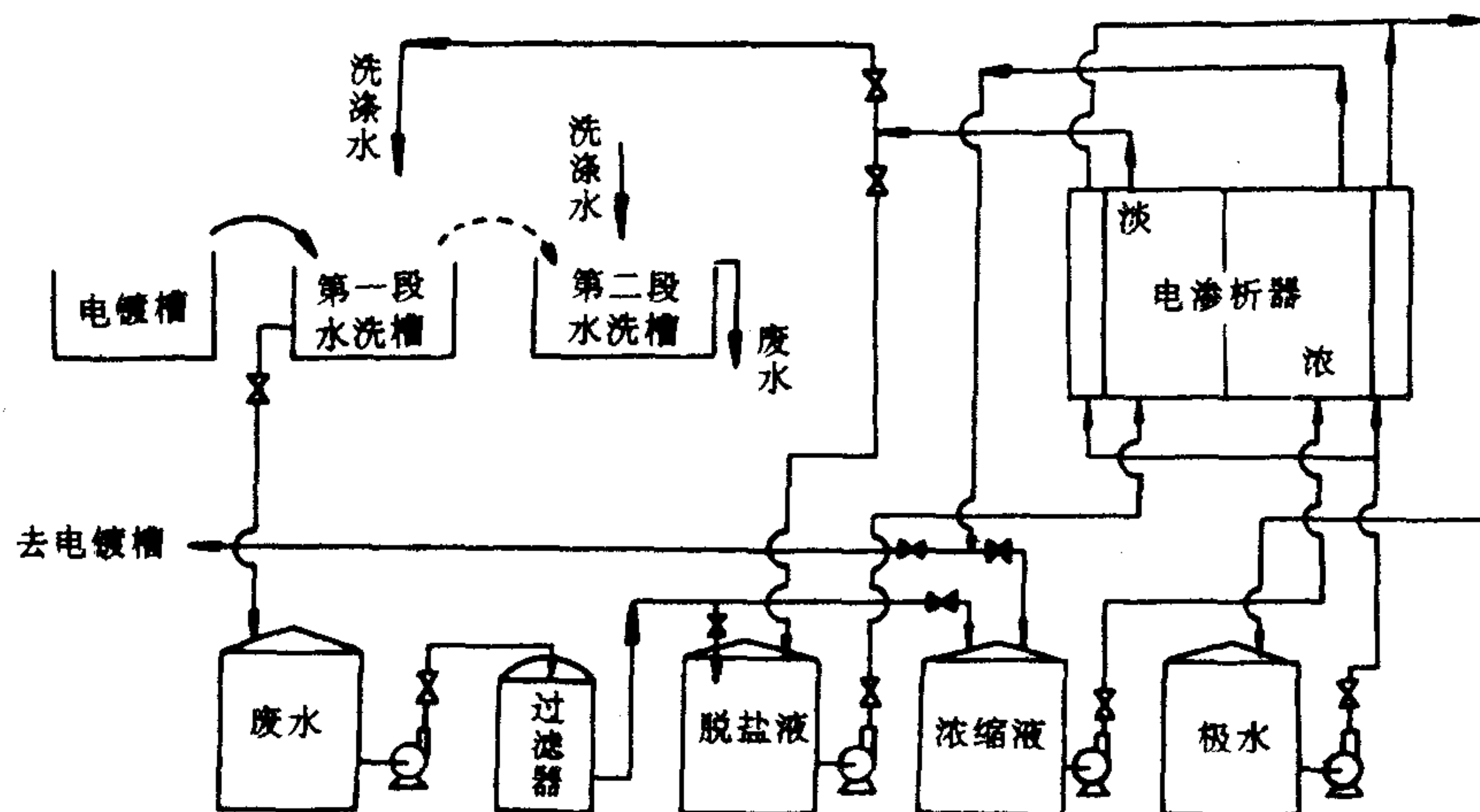


图 9-25 电渗析法处理镀镍废水工艺流程

表 9-6 电渗析处理镀镍废水的标准操作电流密度

废水中镍离子的浓度(g/L)	2-3	3-5	5-7
操作电流密度(mA/cm ²)	5	8	10
镍离子的回收速率[kg/(m ² ·d)]	0.92	1.47	1.84

即先用离子交换树脂富集废水中的镍盐，从离子交换柱中流出的废水经后处理可以用做清洗水，而再生液经过扩散渗析器除去过量的酸，然后返回到电镀槽中去循环使用。这个方法可以回收水洗工序来的废水中的 NiSO_4 ，但是不能除去与镍离子共存的其他阳离子。所以必须除去废水中的铁、铜等阳离子，其工艺流程如图 9-26 所示。

假若除了阳离子交换柱外，再装阴离子交换柱，那么处理过的水便是无离子水，可以回用来清洗镀件并回收镍盐。

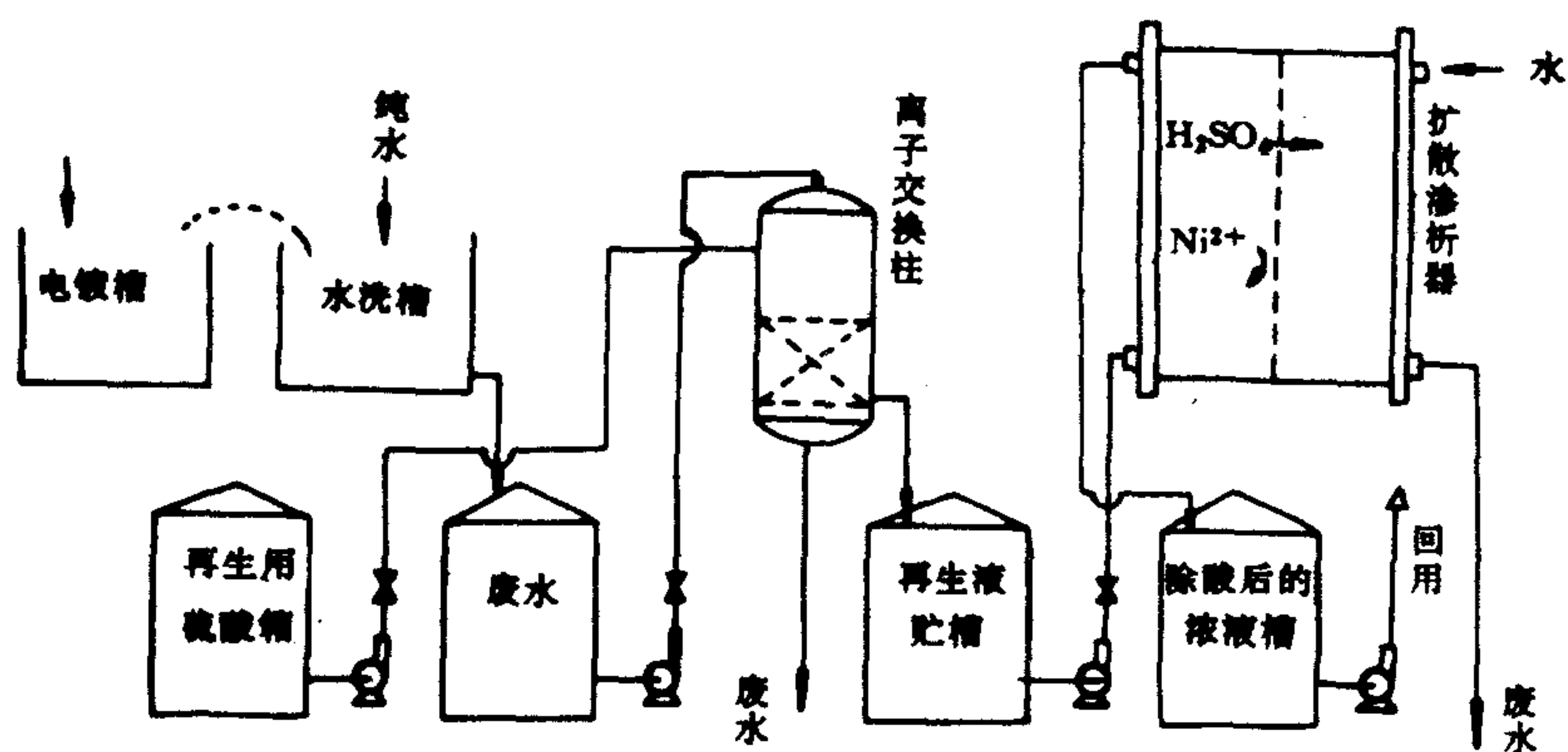


图 9-26 离子交换和扩散渗析相结合处理镀镍废水流程

值得指出的是，为了有效地回收电镀废水中的有用成分，采用电渗析法处理时一定要单独处理每个不同电镀工序所排放的废水，切忌将各种不同电镀工序所排出的废水混杂在一起。因为对于这种含有多种成分的电镀废液，要分离并回收这些有用成分是相当困难的。但是回用水是可以做到的。

五、城市污水的三级处理

按照对水质的不同要求,污水处理可以分为三级^[14]。一级处理是最低的要求,处理后可以排放,二级处理可满足一般工业用水要求。三级处理后的水可完全回用,达到城市用水标准。国内有的单位采用电渗析法对经过二级处理的水进行脱盐回用,认为是经济可行的。

日本在东京南砂町进行 250m³/d 的污水处理试验后已进行扩大应用。关东地区缺水 9 亿立方米。准备用这个办法来解决。另外,川崎市污水处理也采用了这个办法。

用电渗析处理城市污水通常都是将污水先进行生化处理,再通过凝聚、活性炭过滤和电渗析脱盐后闭路循环回用。通用的工艺流程如图 9-27 所示。

通过预处理,特别在是精密过滤前加入 NaClO,可除去微生物和氢氧化铁等污染物质,以防止膜污染和隔室堵塞。当因污染使隔室堵塞运行压力升高时,可用 pH1—2 的盐酸溶液循环清洗膜堆 30min 即可使进口压力下降到初始值。采用耐污染的阴离子交换膜。在运行时注入 NaClO。游离 Cl⁻ 在 0.5mg/L 时,对膜没有大的影响,采用循环式脱盐,出口浓度可根据需要随意确定。

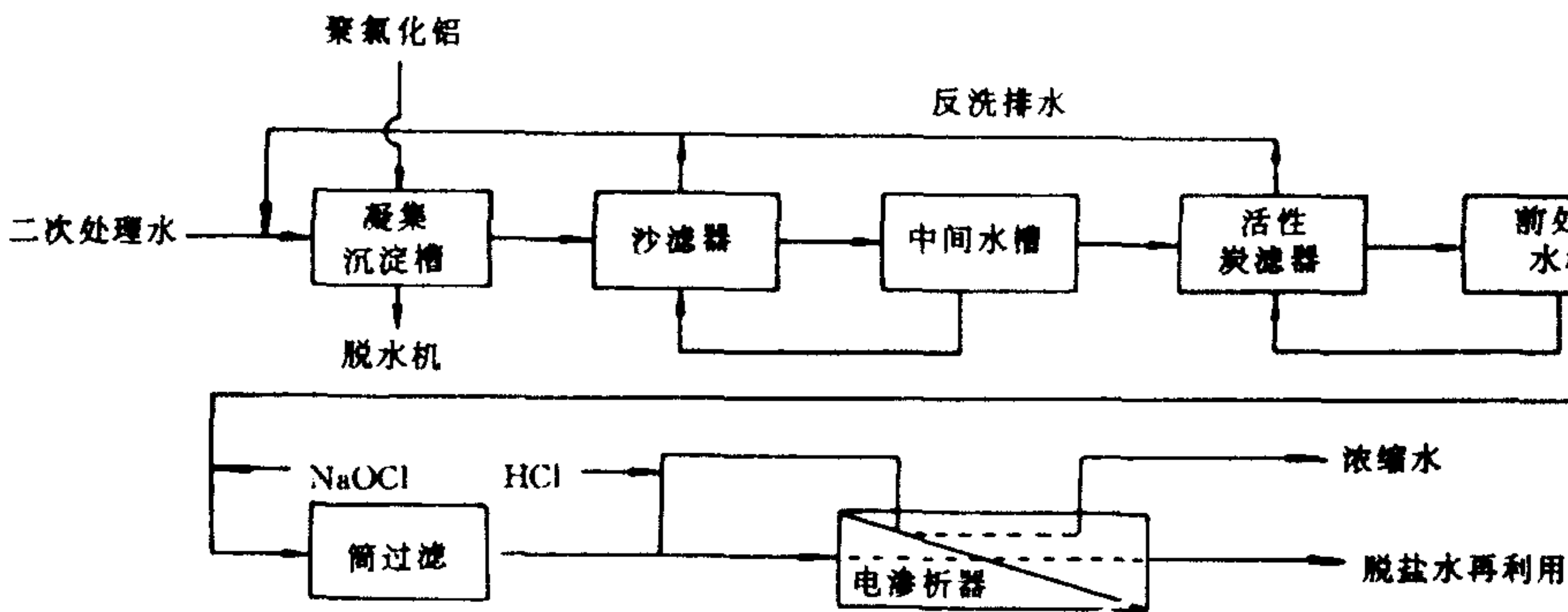


图 9-27 电渗析处理城市废水流程图

其中川崎市污水用电渗析进行三级处理后的水质如表 9-7 所示。

据报道,用电渗析法进行城市污水三级处理有如下优点:

- ①可除去污垢和腐蚀成分;②可除去营养性的盐类;③可除去有害金属;
- ④连续操作,没有相变,能耗低,与寻找新水源相比。造水成本低;
- ⑤可处理浓度比较高的溶液。

表 9-7 电渗析法城市污水三级处理出水水质

项 目	原 水 (活性炭出口)	浓缩水	脱盐水	
			60min 后	120min 后
pH	7.65	2.78	7.45	7.19
电导率(μs/cm)	1 385	12 000	504	241.5
总溶解固体(mg/L)	726.4	7 563.2	293.4	133.2
TOC(mg/L)	2.8	8.5	3.0	2.7
ABS(mg/L)	0.05	0.16	0.03	0.03
碱度 CaCO ₃ (mg/L)	147	—	58.0	20.2
总硬度 CaCO ₃ (mg/L)	158	1 450	37.5	14.1
Cl ⁻ (mg/L)	260	2 820	96.5	43.5

(续表 9-7)

项 目	原 水 (活性炭出口)	浓缩水	脱盐水	
			60min 后	120min 后
$\text{NH}_4^+-\text{N}(\text{mg/L})$	28	213.5	9.1	2.8
$\text{NO}_2^-(\text{mg/L})$	0.4	痕量	0.02	痕量
$\text{NO}_3^--\text{N}(\text{mg/L})$	0.8	8.7	0.5	0.5
$\text{SO}_4^{2-}(\text{mg/L})$	98.5	660	40	19
$\text{PO}_4^{3-}(\text{mg/L})$	痕量	痕量	痕量	痕量
$\text{SiO}_2(\text{mg/L})$	4.5	10.2	7.2	7.4
$\text{Na}^+(\text{mg/L})$	122	1 150	49	24
$\text{K}^+(\text{mg/L})$	15	117	4.5	2

六、放射性废水的处理

通常采用稀释扩散、浓缩贮存和分离放射性物质等主要途径来处理原子能工业中的放射性废水。电渗析技术恰好能同时达到稀释和浓缩的目的。因此采用电渗析-离子交换组合工艺,经处理的废水完全可达到排放标准。曾有报道,将含盐量为 0.02%—0.05%,放射性为 10^{-11}Ci/ml 的废水经过串联的电渗析器处理后,浓缩液的放射性物质浓度可浓缩 100 倍,将此浓缩液和离子交换柱的再生废液一起送到蒸发器中进一步浓缩,而得到的脱盐液再经离子交换树脂处理后放射性达到 $10^{-8}\mu\text{Ci/ml}$ 以下。

近年来,采用填充床电渗析处理低放废水取得良好效果,其流程如图 9-28 所示。

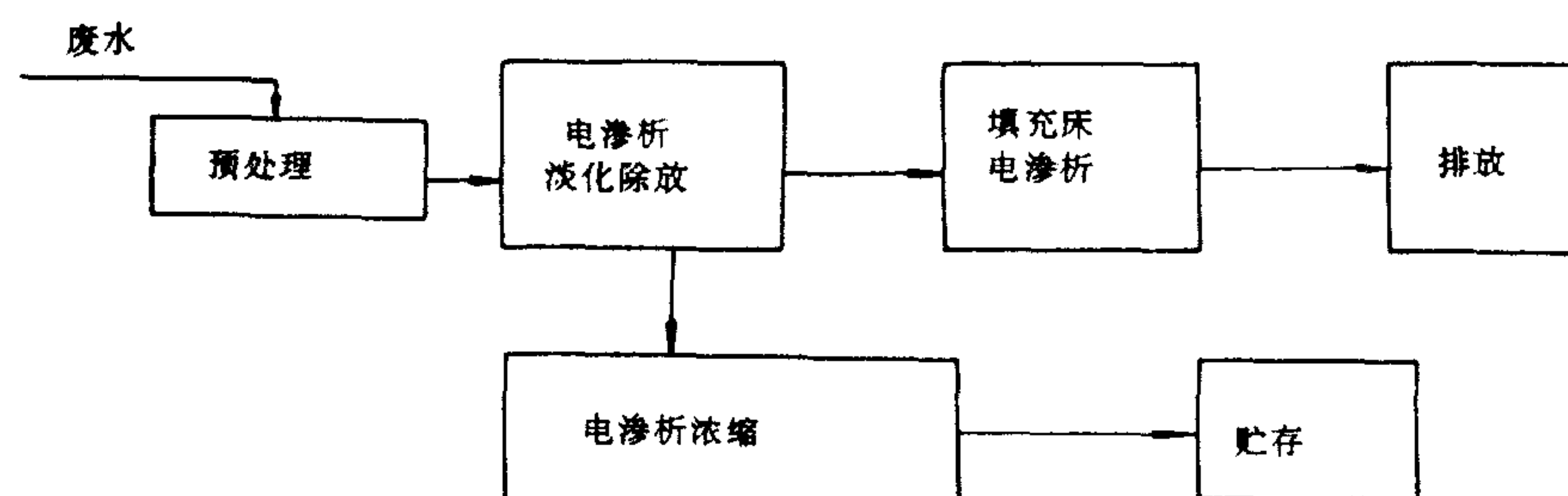


图 9-28 填充床电渗析处理低放射性废水流程简图

预处理包括混凝沉降和过滤。除放射性电渗析器脱盐率可达 95%。填充床电渗析器为多级多段组装,每段组装一定数量的脱盐室和浓缩室,每个脱盐室填充混合树脂。电渗析浓缩部分亦为多级多段组装。实际运转结果表明,当原水中含盐量为 1 540mg/L、放射性物质含量 $5\times 10^{-7}\text{Ci/L}$ 时,除放射性率达 99.57%,浓缩倍数达 120。处理效果较原电渗析流程有所提高。

第三节 在食品工业中的应用

一、牛奶和乳清除盐^[15-17]

牛奶和人奶的组成差别较大,如表 9-8 所表明的那样,其中牛奶中的盐分是人奶的 3.5 倍。虽然乳清蛋白质含量差不多,但是干酪素含量则为人奶的 5 倍。在制备育儿用粉乳时,

为了使牛奶中的乳清蛋白质和干酪素的比率接近人奶中的比率,则需要添加酪乳清。但是其中的盐分仍比人奶高出 1.4 倍。为此,必须设法除去牛奶中的盐分。

表 9-8 人奶和牛奶主要成分对比

奶类	水(%)	盐分(%)	乳清蛋白(%)	酪蛋白(%)	脂肪(%)	乳酸(%)
人奶	88.0	0.2	0.68	0.42	3.5	7.2
牛奶	88.6	0.7	0.69	2.21	3.3	4.5

在乳品工业中,长期以来都是采用离子交换法来除盐。但该方法不仅经济效益差,而且在技术上也存在不少困难。采用离子交换膜电渗析方法对脱脂乳进行除盐效果较好,在工业发达国家已实现工业化,不少应用现场采用超过滤技术和电渗析技术相结合的工艺流程。脱脂乳脱盐,或者乳清脱盐,脱除的主要成分都是 Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} 等无机离子和柠檬酸根等离子。

牛乳、乳清或者超滤后的透过液营养丰富,极易腐败。另外,牛乳对 pH 值特别敏感,在 pH 值 4.6 时达到等电点而发生沉淀。牛乳中还含有丰富的钙离子和磷酸根离子,在浓缩时易析出难溶性磷酸钙沉淀。因此,用电渗析法进行牛乳除盐有其特殊的规律性。

1. 牛乳除盐的浓差极化现象和极限电流密度

在液体乳品电渗析法除盐中,仍然存在着浓差极化现象。一旦通入超过极限值的电流密度,就会引起水解离,使阴离子交换膜的除盐侧面呈酸性,牛乳中蛋白质即发生凝固现象。同时,引起浓缩室中溶液呈碱性,易生成磷酸钙沉淀,尤其在阳膜面上更易析出沉淀。因此,为确保电渗析装置稳妥运行,同样需要正确地测定极限电流密度。

测定极限电流密度的方法与常规除盐时的测定方法相同。也有采用定电流测定的。其方法是使脱脂乳在除盐室内一次流过,使浓缩液电导率保持恒定并连续循环,通入一定电流,10min 后,若插入膜堆两侧的两铂丝间电压未出现升高现象,则可判断为在极限电流密度之下运行。

极限电流密度受除盐室的流速、温度和浓度等因素的影响。其影响的规律与在氯化钠等无机电解质溶液体系中稍有差异。

(1) 流速的影响

对于牛乳的除盐,虽然有所谓流速对其极限电流密度没有影响的说法,但是诸多的研究表明,其极限电流密度与隔室内牛乳或脱脂乳流速的 0.6—0.7 次方成正比。

提高流速,对提高极限电流密度固然有利,但同时动力负荷随之增大。因此,对于牛奶除盐,实用的流速有一个适宜的范围。

(2) 温度的影响

提高温度能提高牛乳除盐的效率。但是由于 35—40℃ 为细菌和微生物繁衍的最适宜温度,因此,应避免在这个温度范围内运转。在低温下运转,有析出乳糖的可能性,而且粘度也会增加,引起运行压力升高和极限电流密度下降的弊端,故运行温度宜保持 45℃ 为宜。

(3) 浓度的影响

诸多的研究结果业已表明,提高浓度会提高极限电流密度。但在牛乳固形物含量超过 20% 以后,极限电流密度不再提高;脱脂乳浓度在 20% 以上极限电流密度上升缓慢,有的研究认为极限电流密度不再提高。这是由于随着浓度的升高,虽然其中的离子浓度提高了,但

同时乳糖和蛋白质的浓度也提高了,因此,溶液的粘度也提高了的缘故。因此电导率不再升高了,如图 9-29 所表明的那样。另外由于蛋白质妨碍了离子的迁移,使膜界面扩散层厚度增加,所以极限电流密度不再提高了。

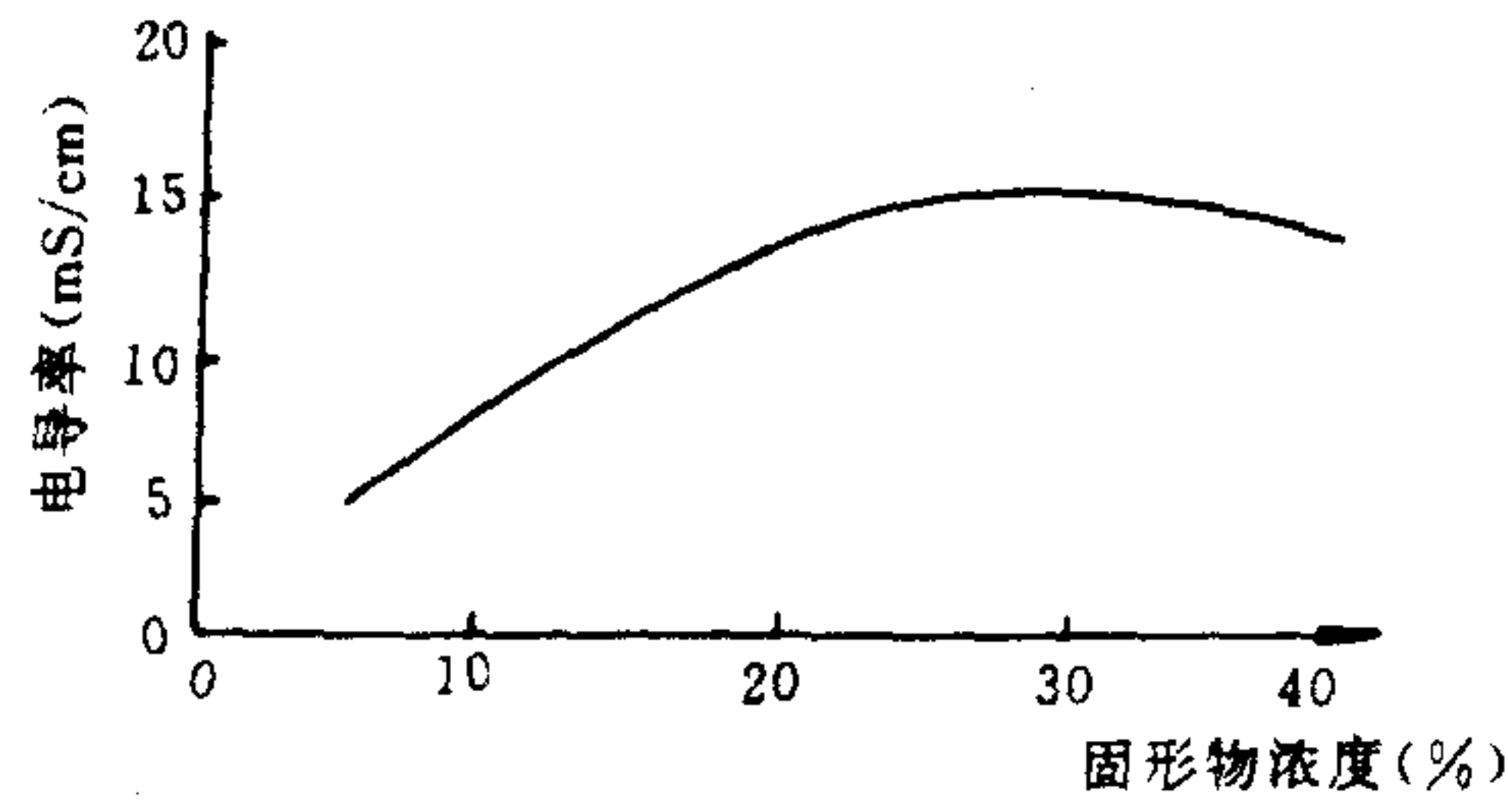


图 9-29 牛乳的固形物浓度与电导率的关系

实际运转时的牛奶固形物浓度,据报道,Ionics 的装置为 28%,SRTI 的装置为 18%,其他类型的装置为 20%—25%;脱脂乳内固形物浓度大多为 16%左右。牛乳或脱脂乳超滤液的固形物浓度也大都在这些范围内。

(4)除盐率的影响

随着电渗析除盐过程的进行,无论是牛乳还是脱脂乳,极限电流密度随除盐液电导率的下降按比例降低。

2. 工艺流程

用于牛乳、乳清除盐的工艺多为单循环式,但是,用电渗析法对牛乳、乳清除盐希望溶液在装置内的停留时间愈短愈好。因此,采用连续式除盐流程,自动化程度较高,也是可行的。一个有代表性的工艺流程如图9-30所示。该工艺由四个循环级组成连续式除盐流程。运行

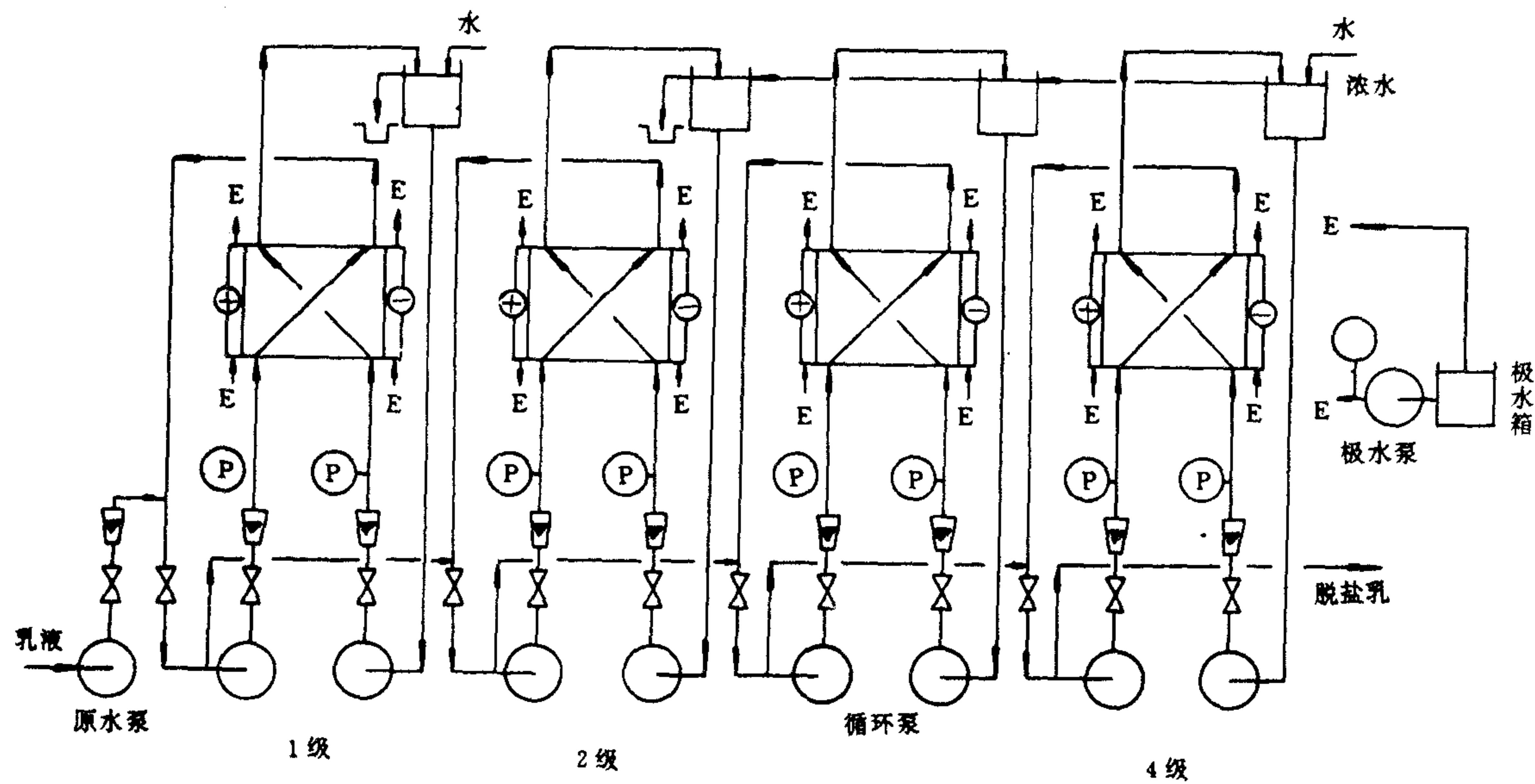


图 9-30 四级脱盐连续电渗析系统工艺流程
(E 表示极水)

时,首先,调节除盐室内牛乳的流速,然后调节浓缩室的流速,使浓缩室压力比除盐室的压力稍微高一些。由左侧给液泵将原料液定量地泵入第1级电渗析器并通电循环之,至除盐到某一程度后放入第2级电渗析器,继续循环除盐,至某程度后再泵入第3级电渗析器,直至自第4级电渗析器出口乳液含盐量达到所规定的目标为止。

为了防止浓缩室膜面析出结垢和发生反向扩散现象,要不断地加水稀释浓缩液。

电极溶液一般为2%的氯化钠溶液并用盐酸酸化。为了防止阳极氯气的逸出,采用活性炭柱吸收氯气。

3. 工艺参数

除盐室流速,对于无回路隔板而言一般取10—12cm/s。

操作电流密度一般取相应极限电流密度的50%—75%。

4. 运行及管理

在电渗析法处理乳品液时,要特别注意防止细菌和微生物繁衍,至少每天应清洗膜堆一次。

清洗按照水洗—碱洗—酸洗—水洗的顺序进行。最初的水洗主要除去残留在装置内的有机物,再用碱洗以除去蛋白质,酸洗的目的则在于除去酸溶性钙盐。所用的碱液通常为0.2%—1.0%的氢氧化钠溶液,也有添加碱性增效剂的,因为这类物质含有活性蛋白酶和螯合物,有利于去除蛋白质。所用酸液通常为0.2%—1.0%的盐酸。

还要对离子交换膜定期进行杀菌处理。用次氯酸钠进行杀菌虽有一定效果,但不够完全,其他杀菌剂还在试验中。因此,随着运行时间的延长,离子交换膜不可避免地要受到污染或膜面上产生污物附着现象,需要定期进行解体清洗。

采用定期调换电极极性操作对于保障装置隐妥运行也有良好效果。

二、应用于甘露醇生产^[18,19]

在我国传统的海带综合利用工业中,甘露醇的生产工艺一直采用水重结晶离子交换法。这一旧工艺不但流程繁杂,劳动强度大,而且甘露醇的提取率低,耗汽量大,成本高。在70年代中期,我国开始采用电渗析除盐新工艺代替水重结晶离子交换除盐旧工艺,取得了较大的进展。其新、旧工艺流程比较如图9-31所示。

电渗析法海带浸泡水除盐提纯甘露醇溶液的工艺如下:

1. 原料液

电渗析法除盐的溶液是海带浸泡水提碘后的料液。原工艺由于预处理措施没有从根本上解决海带浸泡水的净化问题,所以料液中除了含有 Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- 等无机盐外,还含有一些糖胶、色素等有机杂质。其中无机盐约20 000mg/L,甘露醇含量1%左右。

2. 工艺流程

通常采用循环式除盐流程或连续式除盐流程。

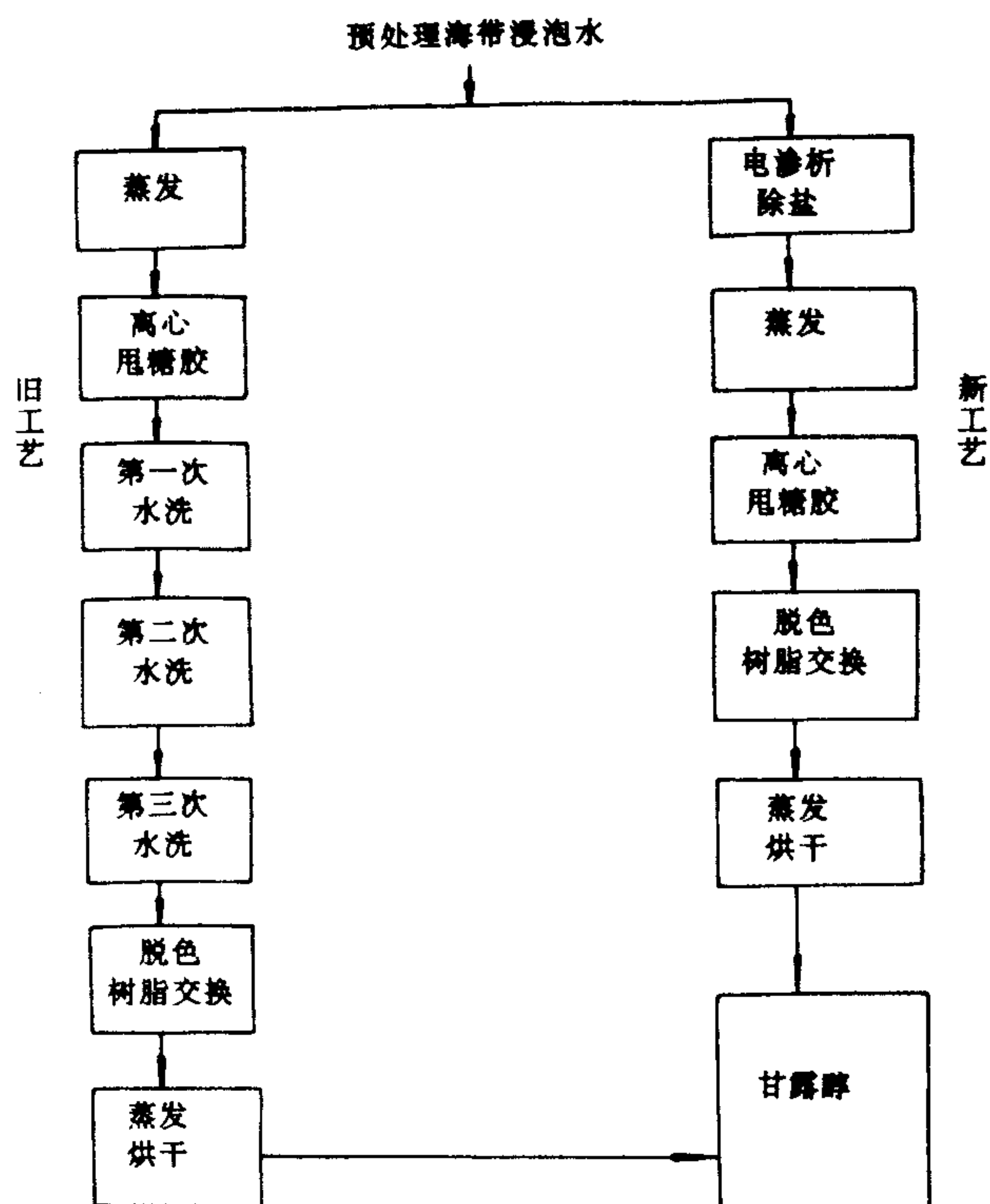


图 9-31 新、旧工艺流程比较

除盐室通入海带浸泡液,浓缩室通入自来水,极水则根据不同电极材料而异。原工艺用石墨作电极材料,极水为氢氧化钠溶液,以便吸收阳极产生的氯气,若采用钛钉电极则可用氯化钠溶液作极水。

3. 工艺参数

由于原料液含盐量较高,极限电流亦高,故在循环式除盐的前期或连续式除盐工艺的前两级均无须担心超极化运行的问题。但从节省能耗角度来看,也不宜采用太高的操作电流密度。而循环工艺除盐的后期或连续式除盐工艺的后几级则必须保持操作电流密度低于相应的极限值运行。这和海水除盐的情况相类似。

4. 无机盐和甘露醇的分离效果

根据无机盐和甘露醇的电化学性质,不难理解,它们之间有很好的分离效果。实际测试结果,如表 9-9 所示。

在表中数据说明,当脱盐率达 95% 时,甘露醇没有任何流失。由此奠定了用离子交换膜电渗析方法提纯甘露醇的工艺流程基础。

5. 电渗析法和水重结晶法经济效益比较

长期运转结果表明,电渗析工艺较水重结晶法旧工艺具有许多明显的优点。其主要几项经济指标对比见表 9-10。

表 9-9 电渗析法分离无机盐和甘露醇的效果

项 目 \ 数 据	氯 Cl^- %	甘露醇 %
电渗析前	0.54	1.13
电渗析后	0.03	1.13
脱盐率(%)	95	
脱醇率(%)	0	

表 9-10 电渗析法和比重结晶法经济效益比较

指 标 项 目 \ 工 艺	电渗析法 *	比重结晶法 *
海带投料(t)	476.7	473.0
甘露醇产量(t)	37.2	28.55
甘露醇的实际得率(%) **	7.80	6.03
甘露醇的提取率(%) ***	71.0	39.9
每吨甘露醇耗煤量(t)	18.7	30.6
每吨甘露醇耗电(kW·h)	2 905	7 121
成本(元/t)	4 793	8 022

* 电渗析法是 1975 年 1—7 月份平均数据；比重结晶法是 1973 年 9 月—1974 年 4 月平均数据；

** 以干海带计，实得甘露醇与海带重量之比；

*** 实得甘露醇与海带中所含甘露醇量之百分比。

运行结果业已表明，采用电渗析工艺有下列优点：

(1) 提高产率，降低成本

用电渗析法提取甘露醇比用水重结晶法老工艺平均提高产率 78% 以上，成本下降 40.2%。

(2) 提高蒸发量，降低蒸汽耗量和用电量

采用水重结晶旧工艺，由于海带浸泡水含盐量高，蒸发浓缩时料温高，浓缩至比重 1.38—1.40 才放料结晶。蒸发速度慢。用电渗析先行除盐净化再蒸发浓缩，料温低，浓缩至比重为 1.23—1.24 即可放料。蒸发速度快，蒸发量提高 1/3。

电渗析工艺省去了 2—3 次离心水洗工序，平均省电 59.2%。

(3) 缩短工艺流程，减轻劳动强度

采用水重结晶旧工艺，将海带浸泡水直接打入蒸发器浓缩。放料先进行盐沉淀，洗盐离心。洗盐水和料液冷却干固后再用离心机甩糖胶。离心后的干固结晶加水调湿离心除盐，要如此的反复 2—3 次。不但增加了蒸发水量，而且体力劳动繁重，工作量大；采用电渗析工艺，由于先除盐后再蒸发浓缩，放料后只甩一次糖胶，即可进入精制工序。不但节省了蒸汽量，而且简化了工序，减轻了劳动强度。工艺周期也缩短了。

在 70 年代，海藻工业中采用电渗析技术净化甘露醇工艺推动了海藻工业的技术进步。但是限于当时电渗析技术水平还不高，加之处理的海带浸泡液成分异常复杂，一度碰到了一系列难题。这些问题主要是：

- ① 电极腐蚀严重，使用寿命较短，石墨电极一般 3 个月需更换一次；
- ② 离子交换膜污染严重，电流效率较低，除盐效果较差，耗电量较高；
- ③ 膜和隔板烧损严重，运行不好的装置每半年有 1/3 至 1/2 的膜和隔板被烧损报废；
- ④ 膜堆堵塞严重，必须频繁解体清洗，差不多每半个月要拆洗一次。

鉴于上述问题,使得制取甘露醇工艺中电渗析技术的推广应用受到了一些影响。

为了使电渗析技术能稳妥可靠地应用于海带浸泡液除盐工艺,我们剖析了以往电渗析在处理海带浸泡液中存在问题的原因,并有针对性地吸取了国内外电渗析技术的最新科研成果,对以往采用电渗析技术进行海带浸泡液除盐工艺进行了一系列技术改造。主要包括:

①通过采用絮凝—过滤—杀菌—脱色的系统预处理方法,对海带浸泡液进行严格净化处理,料液净化后的水质污染指数 FI 值保持在 4 左右,解决离子交换膜的污染和膜堆堵塞问题;

②通过采用钛涂钎电极材料,双排丝状电极结构和小孔射流极框构型和复合电极以及大流量冲刷极室工艺解决电极腐蚀问题;

③通过选用聚丙烯隔板材料,无回路隔板多孔布水设计以及隔板设计的优化克服膜堆漏电以及离子交换膜和隔板的烧损问题;

④通过化学清洗以及倒换电极极性操作保证装置稳妥连续运行。

实际运行结果表明,这些方法是有效的,具体运行结果如下:

(1)电渗析后料液含盐量

料液经电渗析处理后,含盐量(以 Cl^- 含量计)稳定保持在 320mg/L 左右,除盐率稳定保持在 97%左右。如图 9-32 和图 9-33 所示。

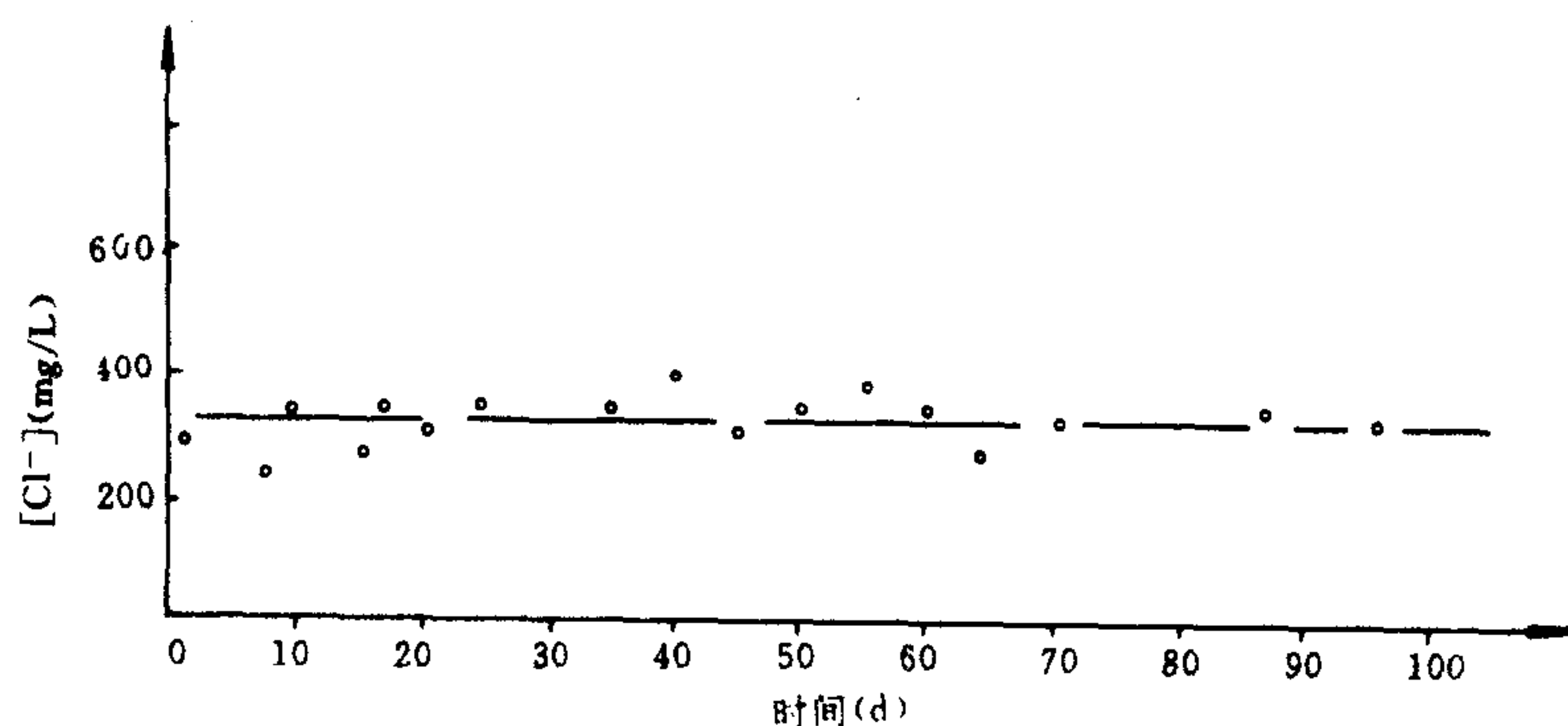


图 9-32 海带浸泡液经电渗析除盐后 Cl^- 含量与运行时间的关系

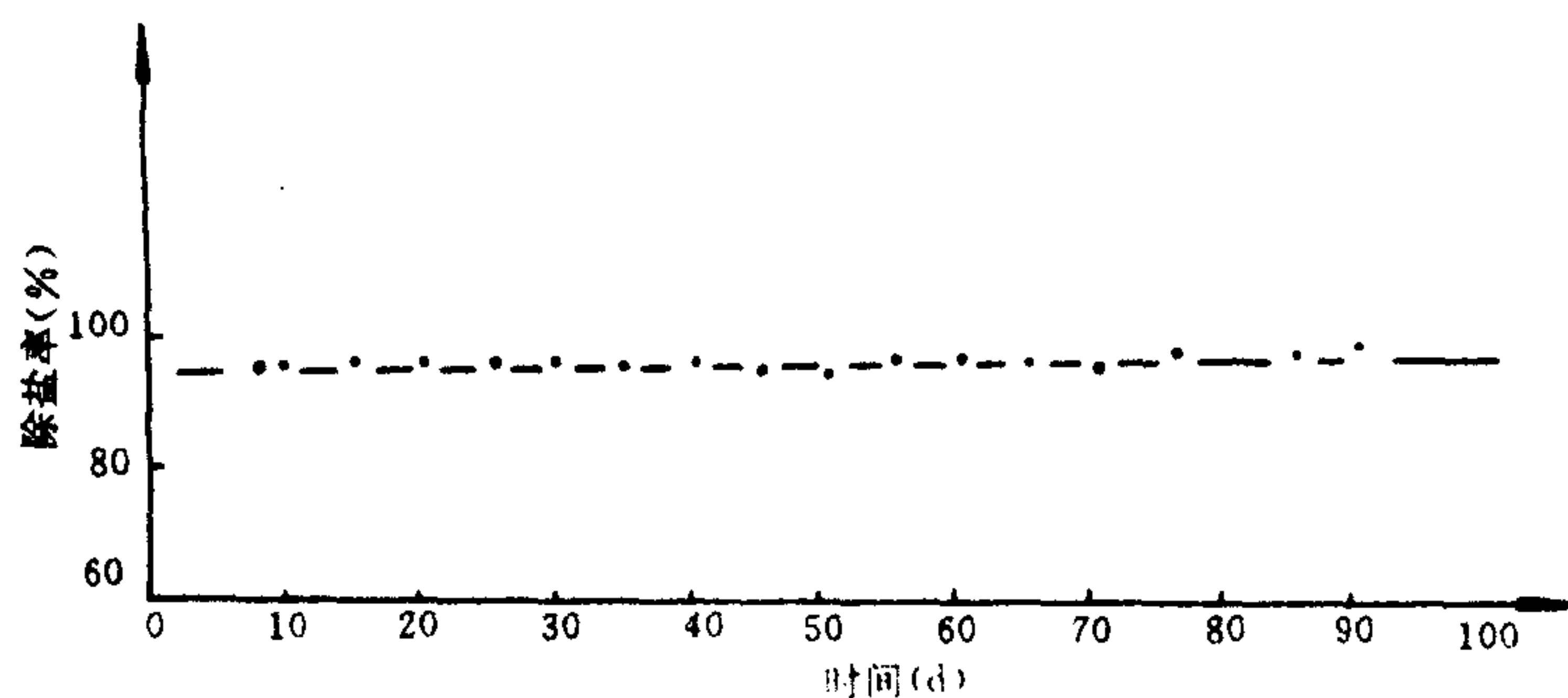


图 9-33 海带浸泡液电渗析除盐率与运行时间的关系

(2)流量

采用国家海洋局杭州水处理技术开发中心研制的 DKD-02 型小型试验装置,在连续运行 100 多天的过程中,进水压力保持在 0.05MPa 的情况下,平均处理量始终保持在 1.8m³/h

左右,如图 9-34 所表明的那样。

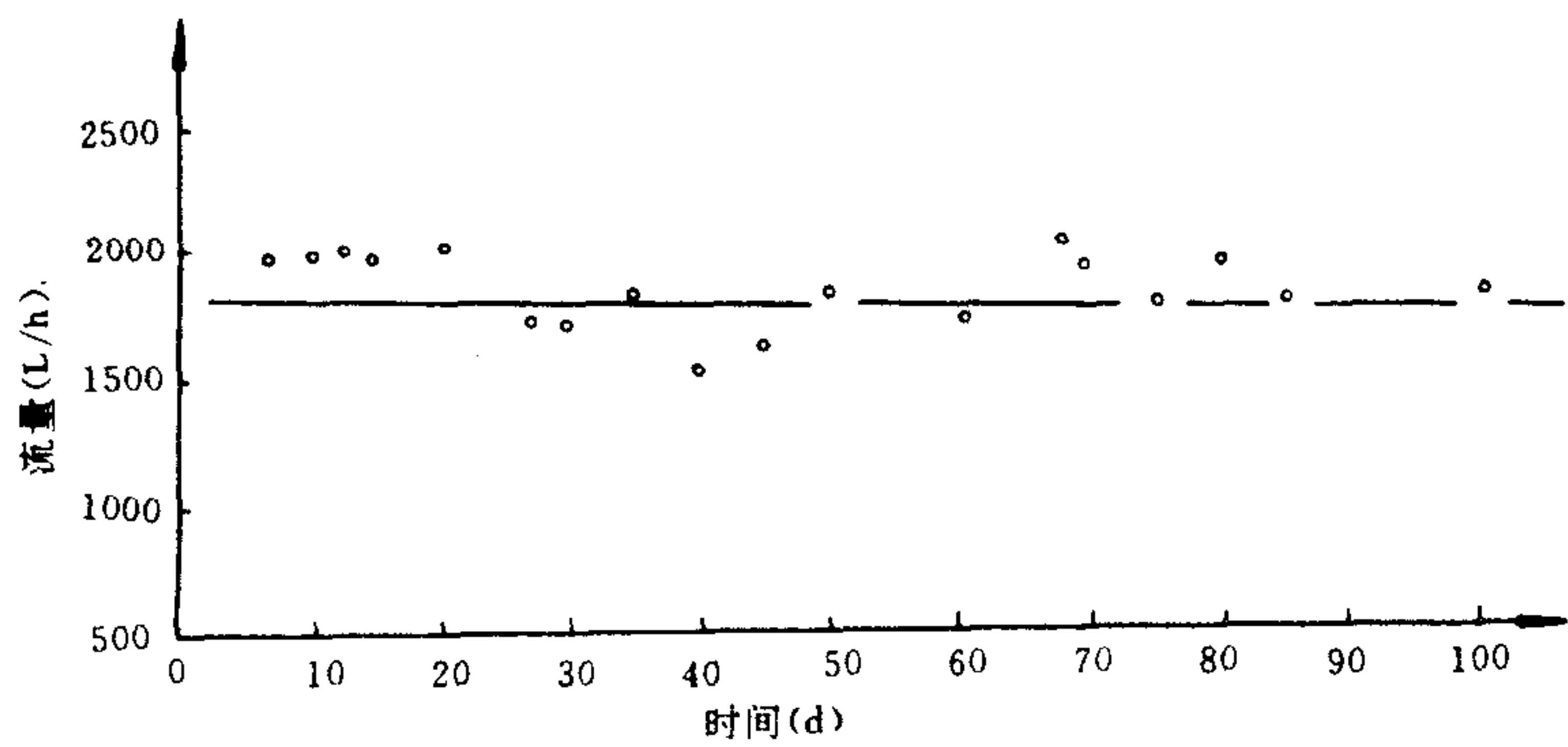


图 9-34 处理量与运行时间的关系

(3)运行周期

海带浸泡液经预处理后.,采用电渗析装置除盐,连续累计运行三个半月没有拆选过一次。这表明,经过料液预处理和其他一系列技术改造后,其运行周期比原工艺提高 6 倍以上。

(4)出水水质污染指数

在改为一次式除盐工艺流程并强化杀菌措施之前,由于细菌繁衍,出水水质污染指数曾一度有所升高。后经过工艺改造和加强杀菌处理,出水水质污染指数保持恒定。

(5)运行成本

根据工业规模的新装置及其工艺与旧装置及其工艺连续平行运行十个月的数据作为计算运行成本的基础,得到的运行成本结果如表 9-11 所示。

表 9-11 新旧装置及工艺运行费用比较

新装置及工艺		旧装置及工艺	
项 目	费用(元/t)	项 目	费用(元/t)
耗 电	0.438	耗 电	0.848
离子交换膜更换(年更换率 10%)	0.827	离子交换膜更换(年更换率 26%)	1.12
隔板更换(年更换率 5%)		隔板更换(年更换率 16%)	
电极更换(年更换率 30%)		电极更换(年更换率 25%)	
试 剂		试 剂	
合 计	1.266		1.968

在海藻工业中采用电渗析技术有很大发展潜力。例如采用阳极氧化工艺,将海带浸泡液提碘和提取甘露醇工艺结合起来,即将预处理后的海带浸泡水通入电渗析器的除盐室,使碘和其他无机离子迁移到浓缩室,甘露醇留在除盐室。将浓水和极水串联起来,浓水在阳极室流过,使碘离子得到氧化,可以节省原提碘工艺所要消耗的大量氧化剂以及酸和碱,而且还可以提高碘的产率。

三、果汁脱酸

由柑桔和葡萄等水果制成的果汁,往往存在过量的有机酸。解决其中过量有机酸的传统

方法是或者加入上等甜汁或者添加砂糖或者加碱中和。结果不是造成成本过高就是失去了果汁本来的天然风味,其实际应用受到限制。

可按照如图 9-35 所示的原理,采用电渗析法来去除果汁中的过量有机酸(柠檬酸)。即果汁中的柠檬酸根离子向阳极移动,通过阴膜进入相邻隔室的 KOH 溶液中,与柠檬酸根等当量的 OH^- 通过阴膜进入果汁中并和 H^+ 离子中和。结果,去除了果汁中的柠檬酸。而 H^+ 离子去除的程度则取决于溶液流速和操作电流密度。

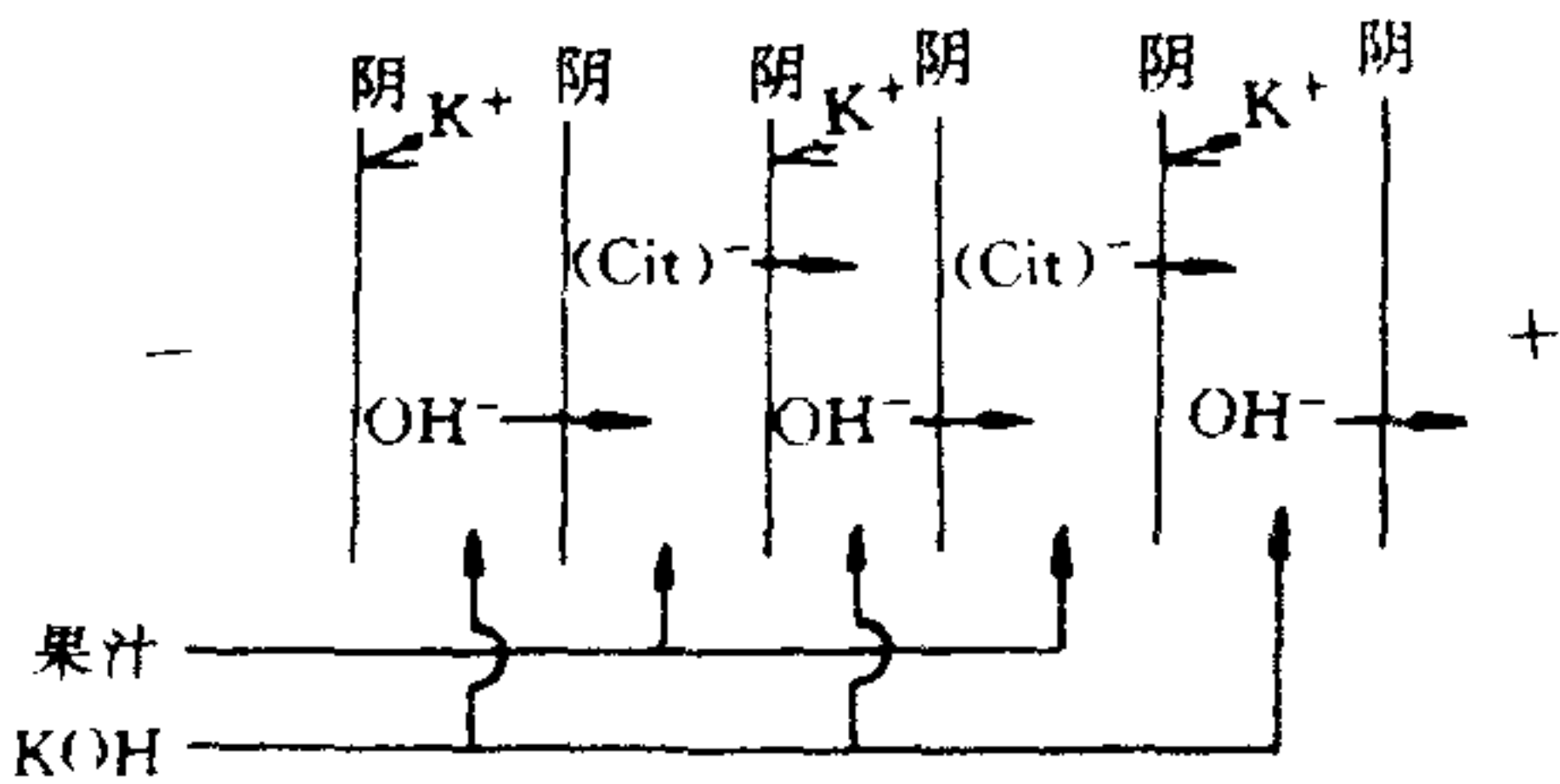


图 9-35 电渗析法果汁脱酸原理图

四、用于味精生产

味精,化学名称为 α -谷氨酸钠。在其生产过程中的母液中,除水外,主要成分是:

α -谷氨酸钠	1.8%
NH_4Cl	2.5%
菌体	2.7%

传统的生产工艺是采用离子交换法提取 α -谷氨酸钠,不仅消耗大量的酸、碱,而且还污染环境。采用电渗析技术可以改革该工艺流程^[20]。

由于 α -谷氨酸钠的等电点为 $\text{pH}=3.2$,而在等电点时,其在离子交换膜中的透过性最小。因而可借助这个特性,使 NH_4Cl 和 α -谷氨酸钠进行分离。

实际运行结果表明,采用电渗析法脱除 NH_4Cl ,在生产上保障稳妥运行的前提是解决母液的预处理,即去除菌体。菌体被过滤除去得越干净,电渗析的运行周期越长, α -谷氨酸钠的总产率也越高。此外,实验结果也表明,在电渗析过程中, α -谷氨酸钠的损失率也要决定于母液的 pH 值,偏离等电点 pH 愈大,其损失率也越大。除去 NH_4Cl 的百分比增大, α -谷氨酸钠的损失率也增大。当 $\text{pH}=3.0$ 时, NH_4Cl 脱除率为 66% 时, α -谷氨酸钠损失率小于 3%。

采用电渗析法除去 NH_4Cl 后,再经过离子交换法提取 α -谷氨酸钠,可以获得较好的经济效益。例如,若除去 66% 的 NH_4Cl 后再上柱,可节省原工艺 50% 的酸和碱。若能除去全部的 NH_4Cl 后再上柱,可节省将近 80% 的酸、碱。采用电渗析和反渗透(或超过滤)技术相结合的工艺,可以取代离子交换柱。

利用上述类似的原理,通过控制不同等电点 pH 值的方法可以分离氨基酸。

第四节 季戊四醇和甲酸钠的分离

季戊四醇是一种重要的化工原料,主要用于涂料工业。

在我国,季戊四醇的生产大都采用甲醛和乙醛在碱性溶液中缩合,生成季戊四醇和甲酸

钠。这种混合溶液称缩合液，它再经蒸发浓缩、结晶及离心而得到季戊四醇产品。离心分离出的溶液称季戊四醇母液。它是含有甲酸钠和多元醇等的一种混合液体。其中，甲酸钠含量在 20% 以上，季戊四醇含量为 5%—7%。

季戊四醇母液以往大都排入地沟。这样不仅造成严重的环境污染，而且浪费大量宝贵的化工原料。目前，多采用“温别法”进行产品的分离和回收，即利用季戊四醇和甲酸钠在不同温度水中的溶解度不同，使这两种产品分离回收。但其产品的质量和收率都不理想，特别是产品的质量达不到国家规定的质量标准。因而，这两种产品在某种程度上就失去应用价值。采用离子交换膜电渗析分离工艺，能较好地解决产品的质量和回收率问题，是季戊四醇母液分离的较理想的方法。

一、分离原理

在季戊四醇母液中，甲酸钠是一种强电解质，而季戊四醇则是一种弱电解质。根据电渗析原理，很容易将这两种物质分离开来。如图 9-36 所示。

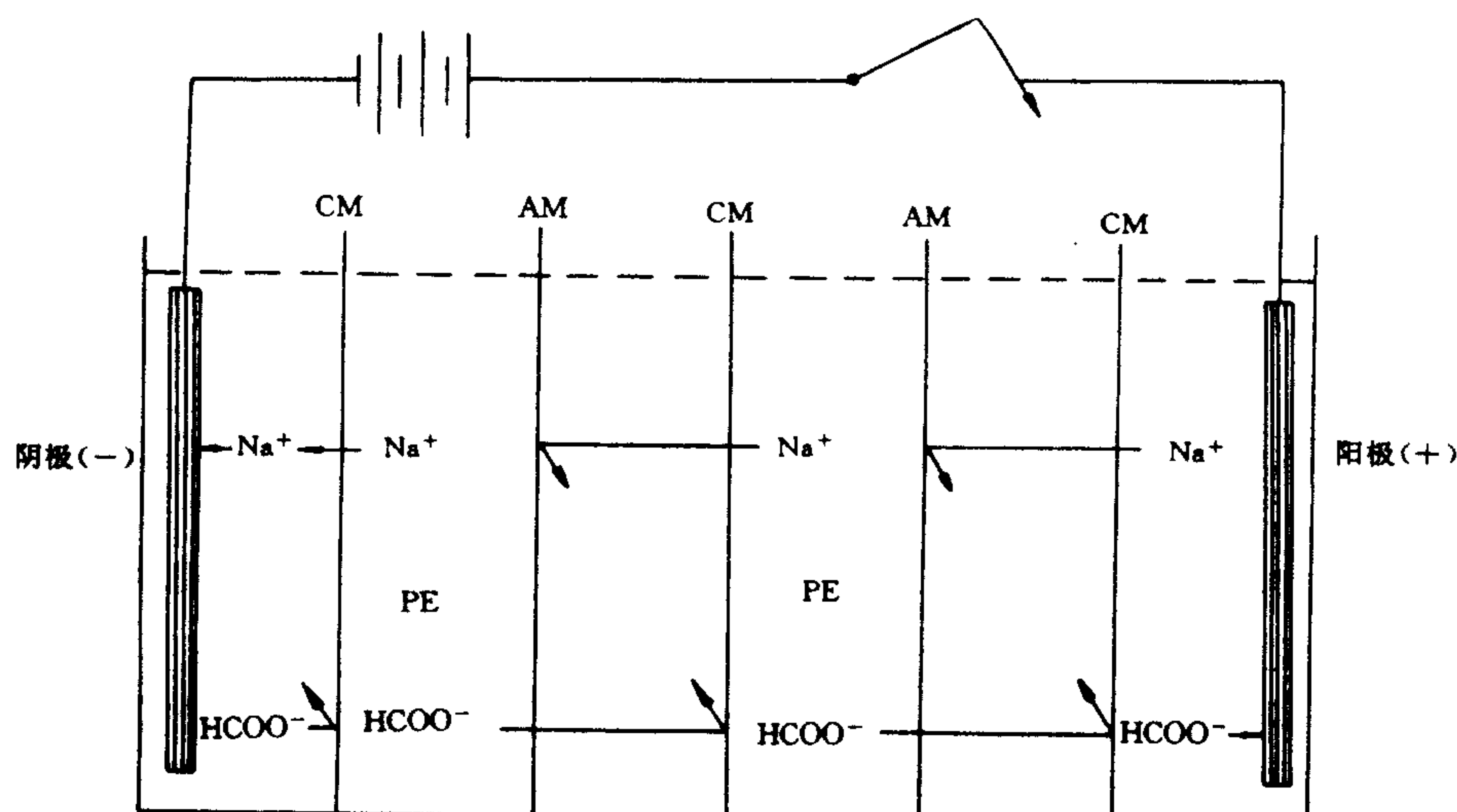


图 9-36 季戊四醇和甲酸钠分离原理

CM 为阳离子交换膜，AM 为阴离子交换膜，PE 为季戊四醇

将含有季戊四醇和甲酸钠的季戊四醇母液置于淡化隔室，自来水置于浓缩隔室。通电后甲酸钠在直流电场作用下，迁移到浓缩隔室中，而季戊四醇则仍留在淡化隔室中。这样就可将两种物质在溶液中被分离开来。分离开来的溶液再经浓缩脱水、结晶、离心及烘干，就可分别得到季戊四醇和甲酸钠产品。

二、季戊四醇母液分离的工艺流程

季戊四醇母液分离的主要流程是前处理、电渗析分离、分离出溶液的后处理等。

如前所述，季戊四醇母液是一种含季戊四醇、甲酸钠、糖类、有机物、色素及铁离子等的混合溶液。特别因为其缩合反应是在不锈钢反应釜中进行的，所以其含铁量很高，高达

11.0mg/L。采取加絮凝剂、电凝聚等方法都不能将其去除。这可能是由于生成铁的络合物所致。据查,铁离子在高浓度甲酸钠溶液中生成六甲酸铁钠:



六甲酸铁钠对离子交换膜可能没有明显的不利影响。

季戊四醇母液中的悬浮物及其他杂质则采用机械过滤的方法将其去除。实际运行表明,电渗析在运行过程中,其阻力没有明显的增加。这是由于通过机械过滤,除掉了绝大多数的悬浮物质;另一方面也因为电渗析装置采取循环脱盐的方式,进入电渗析装置的原始母液的数量大为减小之故。

季戊四醇母液呈棕色,这主要是其中的糖类物质所致。它可以用活性炭过滤将其除去。由于活性炭过滤成本较高,其也可以不去除。实验证明,它对离子交换膜无很明显的影

响。电渗析分离是采取循环脱盐的方式。即季戊四醇置于一槽,自来水置于另一槽,两种液体在电渗析装置内的淡、浓隔室中循环脱盐,在电渗析过程中,季戊四醇母液中的甲酸钠就会逐渐迁移到自来水槽中,而季戊四醇留在母液槽中,从而两种物质就分离开来。在电渗析过程中,由于季戊四醇母液中甲酸钠含量很高,因为水的电迁移和渗透之故,其“逃水”现象十分严重。一般说来,当脱盐率达95%时,其逃水率在50%以上,因此,在电渗析器运行时,季戊四醇母液先用自来水稀释,以弥补所逃掉的水。另一方面,因为季戊四醇母液中,季戊四醇呈饱和状态,如果不稀释,会由于逃水之故,使季戊四醇在淡化隔室中沉淀下来,堵塞流

通道。因此,季戊四醇母液必须用水稀释。所外加自来水的总量一般为季戊四醇母液体积的1—1.2倍。季戊四醇母液分离的工艺流程如图9-37所示。

所采用的分离装置是国家海洋局杭州水处理技术开发中心设计并生产的DKD-b1型电渗析器,其隔板的外形尺寸为400×1600mm,组装成200对膜,所采用的离子交换膜为上海化工厂生产的聚乙烯异相膜。两台串联,循环脱盐。

对于电渗析装置而言,为了保证长期运行而不产生结垢沉淀,限制其操作电流在极限电流以下运行是非常重要的。在季戊四醇母液的分离过程中,由于季戊四醇母液中甲酸钠的浓度极高,达200000mg/L以上。经稀释后,其浓度还有100000mg/L以上。经计算,其极限电流在开始运行时,为2000A以上,经稀释后,仍有1000A以上;当脱盐率达95%时,其极限电流为140A以上;经冲稀后,仍在70A以上。在这种情况下,考虑到整流器和电极的使用条件等因素,其操作电流在开始时,只施加100—120A。因此,在电渗析分离过程中,不必考虑极限电流的问题。实践证明,经几个月的运行,未发现任何极化沉淀现象。

如前所述,电渗析过程中,“逃水”现象十分严重,一般情况下其逃水率都在50%以上。所谓“逃水”,是指淡化隔室的水向浓缩隔室迁移。其主要原因有:①水的电迁移;②水的渗透;③压力不平衡。

水的电迁移主要是离子在迁移过程中,会携带相当一部分水分一起迁移。携带水份的多少除离子不同外,主要取决于离子交换膜的性能。在高浓度溶液情况下,水的渗透是一个不可忽略的因素。它主要因为离子交换膜两侧的浓度不同所致。纯水会透过离子交换膜向浓度高的一侧扩散渗透,其推动力为渗透压,其浓差越大,渗透压就越大,水渗透的量就越多。在用离子交换膜电渗析分离母液的过程中,水的渗透现象十分明显。运行开始时,浓缩室为自来水,淡化室的季戊四醇母液中甲酸钠浓度很高,通电后,淡化室的溶液体积不但不会由于电迁移而减少,反而增加,这显然是水的渗透所致。当甲酸钠的脱盐率达70%以上,特别是当脱盐率达90%以上,其“逃水”现象十分严重,这显然是由于水的电迁移和水的渗透共

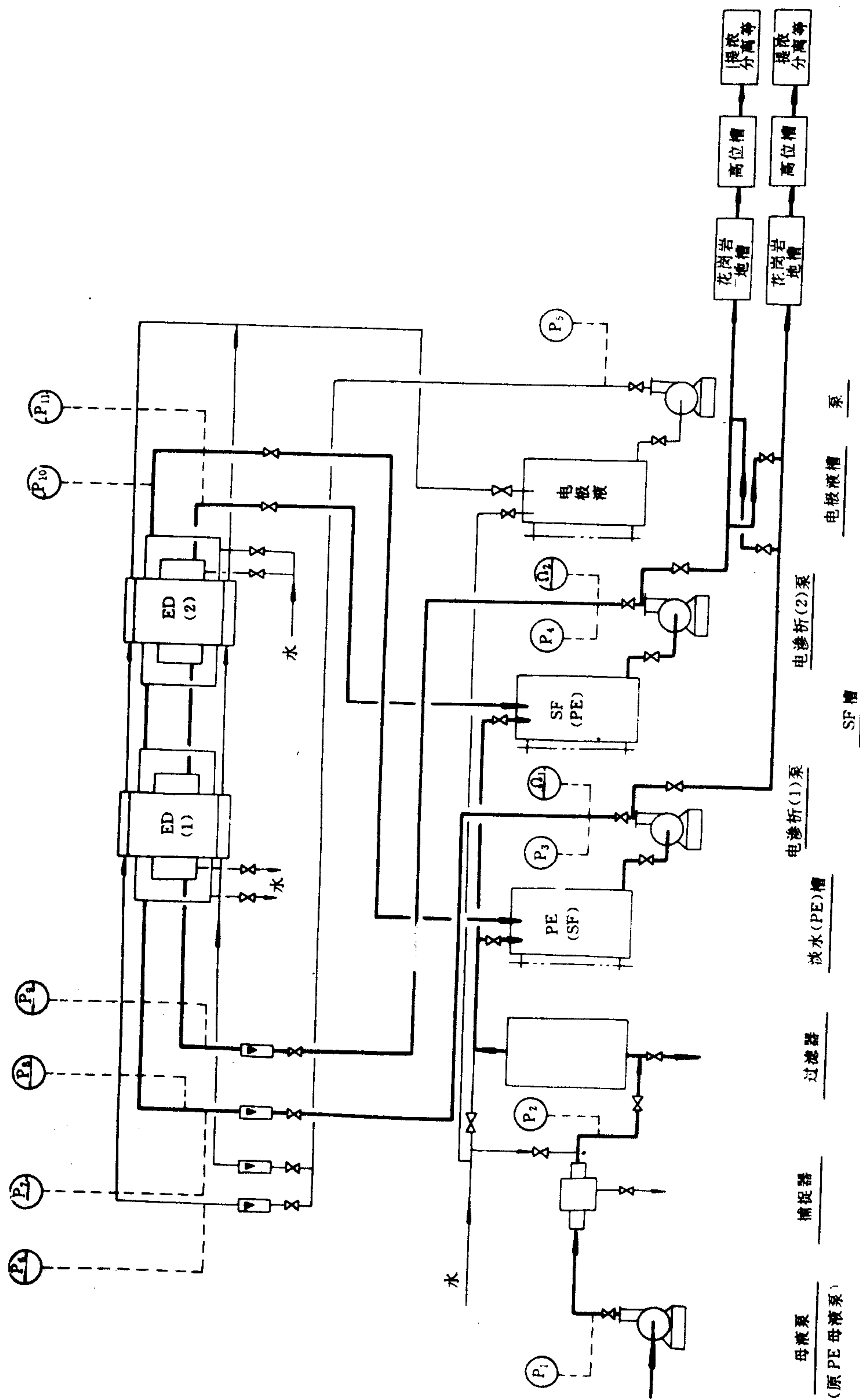


图 9-37 季戊四醇母液分离工艺流程图
PE—季戊四醇;SF—甲酸钠;ED—电渗析器;P—压力表;Q—电导仪;○—就地指示;⊖—集中指示。
(PE 槽和 SF 槽可根据需要交替使用)

同作用的结果。水的渗透除与离子的种类、浓差有关外,主要也取决于离子交换膜的性能。

应该指出,在电渗析浓缩过程中,由于水的电迁移和水的渗透,“逃水”现象十分严重,以致只能使浓缩达到一定程度,有时这程度是很低的,不能满足实际需要。因为迁移到浓缩室的水将电解质稀释,不能满足浓缩的要求。因此,开发研究具有水的电迁移小和水的渗透小的离子交换膜,对于化工产品分离和浓缩具有重要的意义。季戊四醇母液电渗析分离的典型数据列入表 9-12 内。

表 9-12 季戊四醇母液电渗析循环脱盐典型工艺参数

时间	电流(A)		电压(V)		流量(m³/h)		压力(MPa)		SF 体积 (m³)	PE 体积** (m³)	电导率*** (×10⁴μs/cm)	脱盐率 (%)
	I	II	I	II	SF*	PE*	SF	PE				
8:00	90	90	100	100	8	8.2	0.10	0.10	0.5	0.35	0.42	—
9:00	100	100	100	100	8	8.2	0.10	0.10	0.45	0.55	0.39	7.0
10:00	110	110	95	95	8	8.2	0.10	0.10	0.5	3.5	0.36	14.0
11:00	120	120	90	90	8	8.2	0.10	0.10	0.7	3.3	0.32	24.0
12:00	110	110	95	95	8	8.2	0.10	0.10	0.9	3.1	0.27	35.7
13:00	100	100	100	100	8	8.2	0.10	0.10	1.2	2.8	0.21	50.0
14:00	90	90	100	100	8	8.2	0.10	0.10	1.5	2.5	0.14	66.0
15:00	75	75	100	100	8	8.2	0.10	0.10	1.8	2.2	0.08	80.0
16:00	60	60	100	100	8	8.2	0.10	0.10	2.2	1.8	0.02	95.2

*SF 为甲酸钠,PE 为季戊四醇;
**PE 原母液体积为 2.0m³,加水 1.5m³,共计 3.5m³;
***电导率为取 2ml 被测溶液,再用纯水稀释至 50ml 后测得的数据。

在电渗析分离过程中,保持浓、淡水之间的压力平衡是很重要的。如果压力不平衡,则浓、淡液之间会通过电渗析器内部相互渗漏,会给分离造成极为不利的影响,甚至导致分离失败。

经电渗析分离出的季戊四醇和甲酸钠溶液再分别经蒸发脱水、结晶、离心及烘干等工艺,得到季戊四醇和甲酸钠产品。

三、季戊四醇和甲酸钠产品质量

经电渗析分离出的季戊四醇和甲酸钠溶液,其后处理的工艺条件不同,所得到的产品数量及质量就不同。就季戊四醇溶液而言,蒸发脱水的比重必须在 1.20 以上,才可得到比较理想的产品。表 9-13 列出了不同浓缩比重所得到的产品情况。

表 9-13 不同蒸发条件所得到的季戊四醇

批号*	原母液量(m³)	脱盐母液量(m³)	浓缩比重	羟基含量(%)	回收 PE(kg/m³)	回收率**(%)
1—3	6.0	4.5	1.17	47.76	14.6	4.51
4—8	10.7	8.0	1.16	47.78	22.1	6.83
9—12	9.0	7.8	1.20	47.14	28.8	8.90
13—17	10.8	7.5	1.22	48.46	29.6	9.15

* 每批处理量为 2m³ 左右,每 3—4 批蒸发一次;
** 其回收率按实际产量计算。

还应该指出,两种物质在分离过程中,其甲酸钠溶液的除盐率必须在 95%以上,否则所得到的产品不理想,而且后处理也困难。

经电渗析从季戊四醇母液中分离出来的季戊四醇,其产品质量与正品毫无差别。外观质

量也很好。其产品的回收率,只要掌握好分离的工艺参数,可达 8.0%。也就是说,年产 1 000t 的季戊四醇,可从其母液中回收 80t 季戊四醇,其经济效益是很好的。

另一方面,从电渗析浓缩液中回收的甲酸钠的产品质量也是很好的。产品中,甲酸钠含量在 98%以上,外观纯白,其质量是用“温别法”无法达到的。每立方米季戊四醇母液可回收甲酸钠 180kg 以上,其经济效益也是显而易见的。

由于电渗析在分离过程中,甲酸钠通过离子交换膜迁移到浓缩室,其杂质等全留在淡化室。因此,在甲酸钠溶液蒸发脱水后,离心出的“母液”可再经蒸发脱水,循环使用。这样,不仅可回收更多的甲酸钠产品,而且甲酸钠的排放量也可大大减少,这就大大改善了环境污染状况。

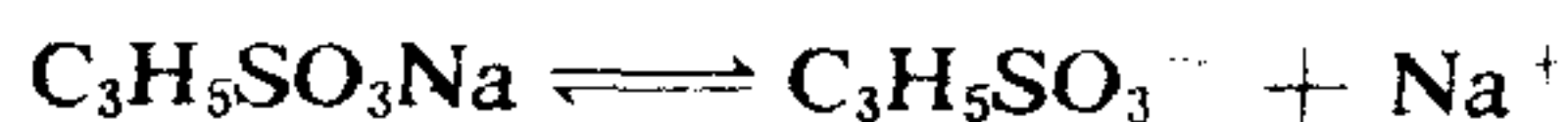
第五节 丙烯磺酸钠和氯化钠的分离

丙烯磺酸钠(SAS)是染料的第三单体。它是亚硫酸钠和氯丙烯相互反应而生成的。所得到的反应液是丙烯磺酸钠和氯化钠的混合溶液。目前采用酒精萃取法,即利用丙烯磺酸钠和氯化钠在酒精中的溶解度不同使两种物质分离,需要消耗大量的酒精。每生产 1t 丙烯磺酸钠约消耗 2—3t 酒精,而且产品的纯度也不高(产品中 NaCl 含量约 1.5%),其回收率只有 50%左右。产品的生产成本是很高的。

为了降低生产成本,提高产品的质量,我们采用离子交换膜电渗析方法进行该产品的分离,取得较好的分离效果。其产品质量和回收率都有所提高,并节约大量能耗,是很有吸引力的一种化工产品分离方法。

一、选择透过系数

丙烯磺酸钠和氯化钠都是 I—I 价离子化合物。它们分别解离为:



很明显,这两种化合物有共同的阳离子 Na^+ ,其分离程度主要取决于 $\text{C}_3\text{H}_5\text{SO}_3^-$ 和 Cl^- 通过阴离子交换膜的迁移能力。一般说来,这两种物质的选择透过系统 $T_{\text{Cl}^-}^{\text{As}^-}$ 是代表 $\text{C}_3\text{H}_5\text{SO}_3^-$ (As^-) 和 Cl^- 离子通过阴离子交换膜的能力。这里,选择透过系数 $T_{\text{Cl}^-}^{\text{As}^-}$ 定义为^[21-24]:

$$T_{\text{Cl}^-}^{\text{As}^-} = \frac{\bar{t}_{\text{As}^-}/\bar{t}_{\text{Cl}^-}}{C_{\text{As}^-}/C_{\text{Cl}^-}} \quad (9-6)$$

式中, \bar{t}_{As^-} 和 \bar{t}_{Cl^-} 分别代表 As^- 和 Cl^- 在阴离子交换膜中的迁移数; C_{As^-} 和 C_{Cl^-} 分别代表本体溶液中 As^- 和 Cl^- 的离子浓度。

如果开始时, As^- 和 Cl^- 离子浓度分别为 $C_{\text{As}^-}^0$ 和 $C_{\text{Cl}^-}^0$, 经 t 时间电渗析分离后, As^- 和 Cl^- 离子浓度分别为 $C_{\text{As}^-}^t$ 和 $C_{\text{Cl}^-}^t$, 那么,

$$T_{\text{Cl}^-}^{\text{As}^-} = \frac{(C_{\text{As}^-}^0 - C_{\text{As}^-}^t)/C_{\text{As}^-}^0}{(C_{\text{Cl}^-}^0 - C_{\text{Cl}^-}^t)/C_{\text{Cl}^-}^0} = \frac{\Delta C_{\text{As}^-}^t/C_{\text{As}^-}^0}{\Delta C_{\text{Cl}^-}^t/C_{\text{Cl}^-}^0} \quad (9-7)$$

这里, $\Delta C_{\text{As}^-}^t$ 和 $\Delta C_{\text{Cl}^-}^t$ 代表经过 t 时间后电渗析时,淡化室内 As^- 和 Cl^- 减少的浓度值。

在电渗析过程中,如果溶液的体积不变,则可以利用方程(9-6)计算出选择透过系数

T_{Cl}^{As-} 。但是,在电渗析过程中,由于水的电迁移等因素,淡化室溶液的体积会逐渐减少。因此,在测试过程中,我们将方程(9-7)改写成

$$T_{Cl}^{As-} = \frac{\Delta Q_{As-}^{As-}/Q_{As-}^{0-}}{\Delta Q_{Cl-}^{As-}/Q_{Cl-}^{0-}} \quad (9-8)$$

式中, Q_{As-}^{0-} 和 Q_{Cl-}^{0-} 分别为电渗析开始时 As^{-} 和 Cl^{-} 离子的离子数量; ΔQ_{As-}^{As-} 和 Q_{Cl-}^{As-} 分别为经 t 时间电渗析时 As^{-} 和 Cl^{-} 离子的离子数量。

选择透过系数越小,说明 As^{-} 离子越难以透过阴离子交换膜,而 Cl^{-} 离子越容易透过阴离子交换膜,意味着 As^{-} 和 Cl^{-} 离子的分离效果就越好。如果其选择透过系数为1,则说明 As^{-} 和 Cl^{-} 离子透过阴离子交换膜的能力一样,一点分离效果也没有。

二、选择透过系数的测定及诸因素对它的影响

测定选择透过系数所使用的电渗析装置是DU-Ob实验装置(日本旭硝子公司生产)。其膜尺寸为 $16.0 \times 24.0\text{cm}$,每张膜的有效面积为 209cm^2 ,组装成10对膜。其隔板框为氯丁橡胶,隔板网为聚氯乙烯。阳极材料为钛镀铂,阴极材料为不锈钢,两者皆为板状。

测试采用循环脱盐法。丙烯磺酸钠和氯化钠的混合溶液分别置于浓、淡循环槽中,以一定的流速和恒定的电流密度运行,并保持压力平衡。极水为 $2\,000\text{—}5\,000\text{mg/L}$ 的 NaCl 溶液。测试开始,先分别测定淡化室中丙烯磺酸钠和氯化钠的离子浓度及混合溶液的体积。运行一段时间后,停机,再分别测定淡化室中两种物质的离子浓度及混合溶液的体积。根据所测定浓度和体积计算出 Q_{As-}^{0-} 和 Q_{Cl-}^{0-} 以及 Q_{As-}^{As-} 和 Q_{Cl-}^{As-} ,再根据方程(9-8)计算出选择透过系数 T_{Cl}^{As-} 。在测试前,所有离子交换膜都用丙烯磺酸钠和氯化钠的混合溶液进行前处理。

选择透过系数 T_{Cl}^{As-} 受很多因素的影响,其主要是:离子交换膜的种类、电流密度、溶液组分等。

1. 不同离子交换膜的选择透过系数

为了测定各种离子交换膜对于SAS和 NaCl 分离的选择透过系数 T_{Cl}^{As-} ,其测试条件不变。淡化液的浓度为 1.48N SAS和 0.82N NaCl 的混合溶液。测试的电流密度为 $18.8\text{mA}/\text{cm}^2$,流速为 2.4cm/s 。测定的几种离子交换膜的选择透过系数列入表9-14。

表 9-14 不同离子交换膜的选择透过系数

试测号	离子交换膜牌号		选择透过系数 T_{Cl}^{As-}
	阴离子交换膜	阳离子交换膜	
84426	3362	3361	0.466
84423	EPA	DS02	0.139
84509	E105	CM001	0.260
84419	DS02	DS02	0.223
84710	SDS No. 520	DS02	0.223
84708	SDS No. 520	DS02	0.225
84709	SDS No. 900	DS02	0.168
84711	SDS No. 900	DS02	0.245
84118	SDS100 No. 900	DS02	0.293

从表9-14可以清楚看出,对于分离丙烯磺酸钠和氯化钠而言,以EPA和SDS No900这

两种阴离子交换膜的性能较好,而聚乙烯异相膜(3362)的性能较差。

对于分离相同电荷的离子而言,分离效果主要取决于离子交换膜固定电荷的种类、组分及其浓度,而与离子交换膜的孔隙度(交联度)似乎关系不大。

2. 电流密度对选择透过系数的影响

对于相同的离子交换膜而言,在不同的电流密度下所得到的选择透过系数 T_{Cl}^{AS-} 是不相同的。如图 9-38 所示,一般说来,选择透过系数 T_{Cl}^{AS-} 随电流密度的增加而增加。也就是说,在高电流密度下,对于 SAS 和 NaCl 的分离不利。值得指出的是,在电渗析过程中,由于 NaCl 的迁移较快,淡化室中 NaCl 浓度降低较快,在相同电压情况下,由于电阻增加,电流密度会逐渐降低(SAS 的电导率较小),相对而言,这对于 SAS 和 NaCl 的分离是有利的。

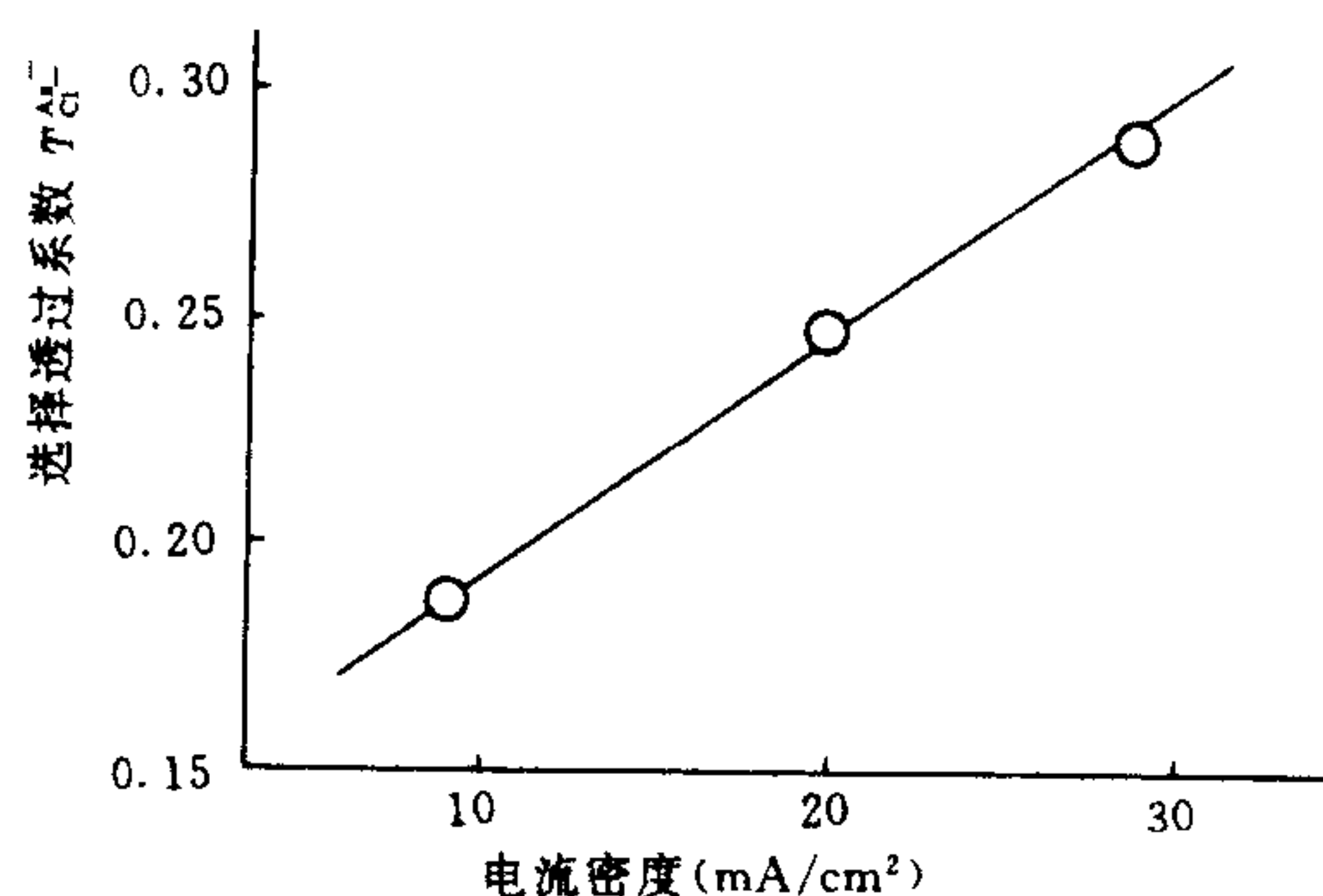


图 9-38 电流密度对选择透过系数 T_{Cl}^{AS-} 的影响
(阴离子交换膜和阳离子交换膜皆为 DS02)

3. 溶液组分对选择透过系数的影响

由于丙烯磺酸根离子和氯离子通过阴离子交换膜的选择透过性不同,因此,电渗析过程中淡化室中 SAS 和 NaCl 的当量比也在逐渐变化。正如图 9-39 所示,随着淡化室中 SAS 和 NaCl 当量浓度比的增加,其选择透过系数也增加。对于不同种类的离子交换膜而言,这种增加的斜率是大不相同的。

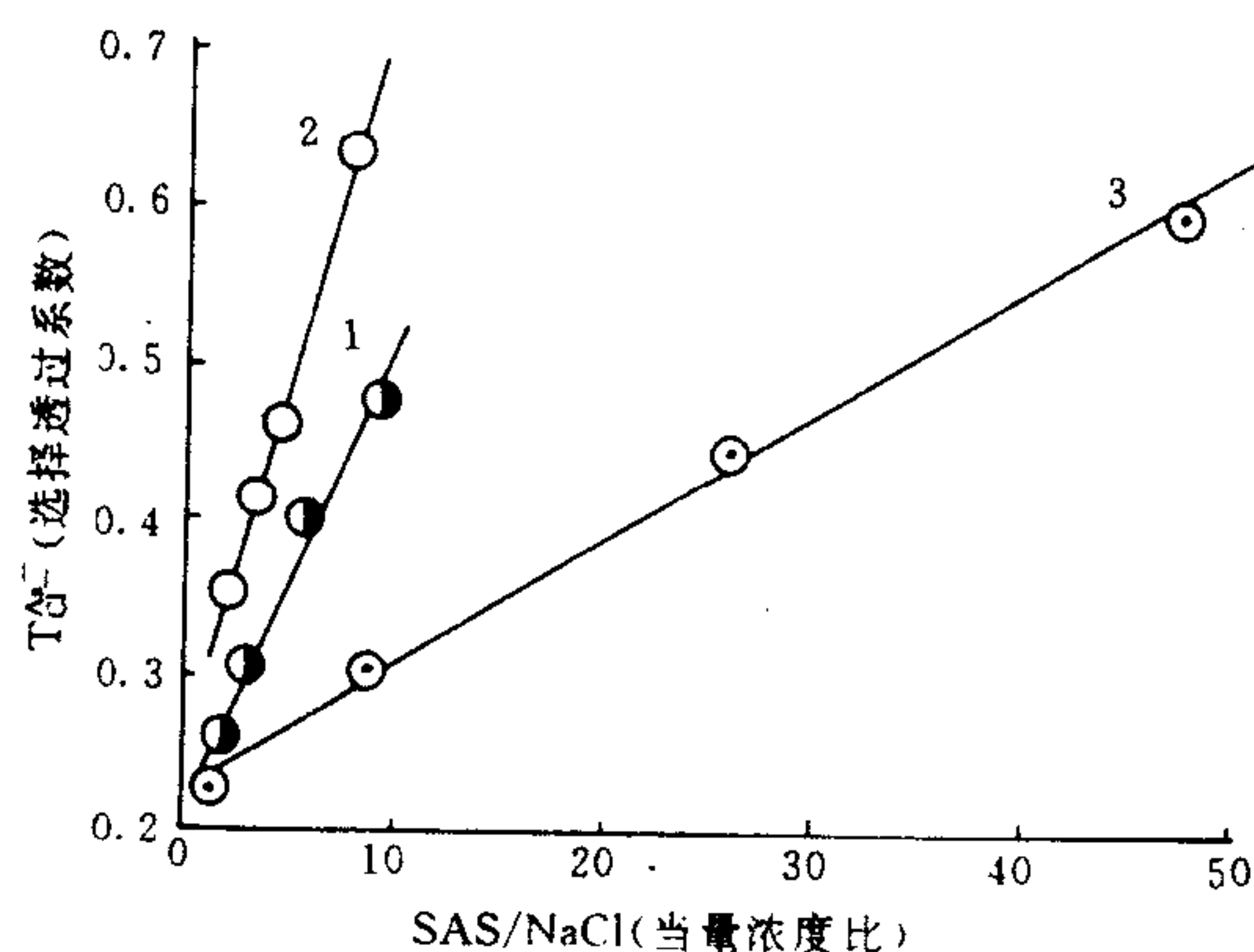


图 9-39 淡室中 SAS 和 NaCl 的当量浓度比对选择透过系数的影响

1. 阳膜: 3361; 阴膜: SDS100 No. 900;
2. 阳膜: 3361; 阴膜: 3362;
3. 阳膜: DS02; 阴膜 SDS No. 9200

从图 9-39 可以看出,阴离子交换膜 SDS No. 900 对于分离 SAS 和 NaCl 较好。其他两种膜性能较差。

当 SAS 和 NaCl 的当量浓度比小于 3 时,各种离子交换膜的选择透过性无很大差别;但其当量浓度比增加时,例如达到 30—50 时,其选择透过性差别很大。所以在选择分离效果较好的离子交换膜时,两种物质的当量浓度比应该大些。

淡化室中,SAS 和 NaCl 的当量浓度比与从淡化室中被除去 SAS 和 NaCl 的重量比之间的关系如图 9-40。对于不同种类的离子交换膜而言,当淡化室中 SAS 和 NaCl 的当量浓度比小于 15 时,则两者呈线性关系,其直线的斜率大不相同。很明显,其直线斜率小的离子交换膜性能较好。从这个关系上,也可以选择分离性能好的离子交换膜。

当淡化室中,SAS 和 NaCl 的当量浓度比大于 15 时,这种关系就不呈线性关系了,如图 9-41 所示。这是由于淡化室和浓缩室的浓差扩散导致淡化室中 NaCl 向浓缩室迁移的电流效率降低的缘故。

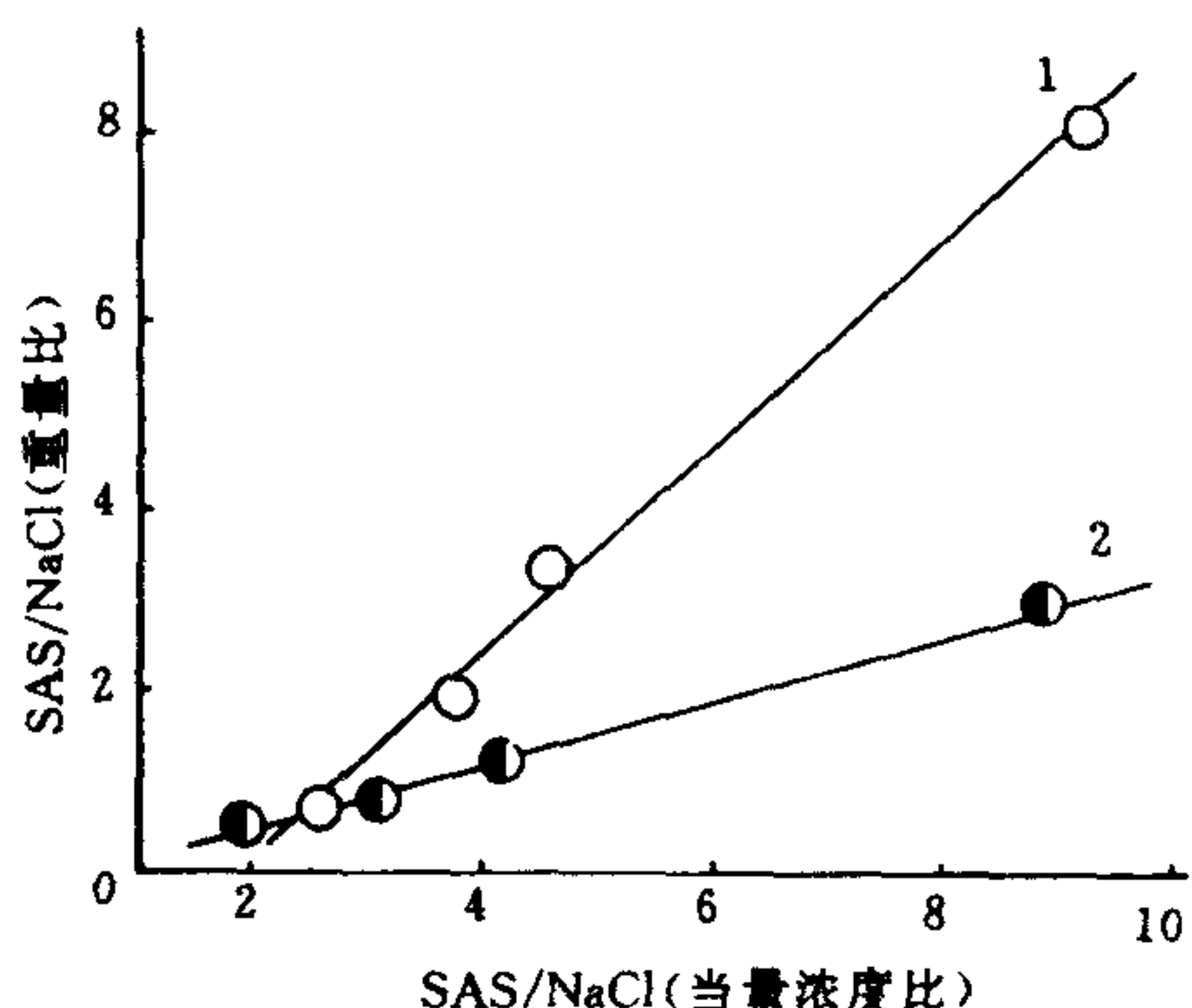


图 9-40 淡化室中 SAS 和 NaCl 的当量浓度比与被除去的 SAS 和 NaCl 重量比之间的关系

1. 阳膜: 3361; 阴膜: 3362;

2. 阳膜: 3361; 阴膜: SDS100 No. 900

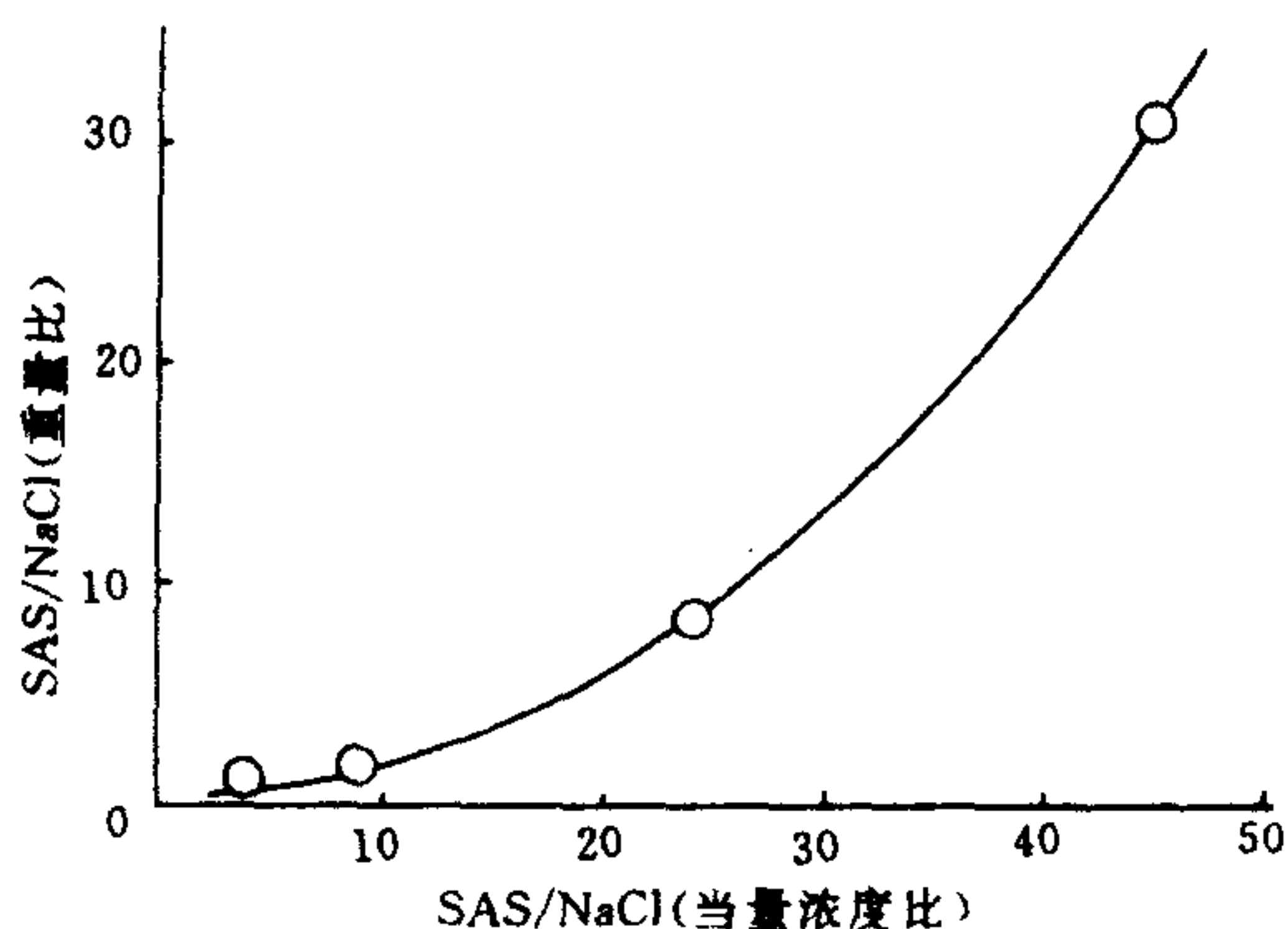


图 9-41 淡化室中 SAS 和 NaCl 当量浓度比与被除去的 SAS 和 NaCl 重量之比的关系

阳膜: DS02; 阴膜: SDS No. 900

三、SAS 和 NaCl 分离结果

通过测试各种离子交换的选择透过系数,对于 SAS 和 NaCl 的分离而言,EPA 和 SDS No. 900 这两种离子交换膜的性能比较理想,但无商品膜可供。因此,SAS 和 NaCl 的分离只好采用 DS02 这种离子交换膜。所采用的分离装置是 $200 \times 600 \times 1.2\text{mm}$ 的电渗析装置。隔板框采用橡胶材料,电极为钛涂钎材料。

如前所述,淡化室和浓缩室中 NaCl 的浓差扩散,对其选择透过系数有很大影响。因此,在分离过程中是将 SAS 和 NaCl 的混合溶液置于淡化室,纯水置于浓缩室。循环脱盐分离。对于 SAS 和 NaCl 的分离,其分离程度要求较高,即 SAS 产品中,NaCl 的含量不得超过 1.0%。这就意味着,在产品液中,SAS 和 NaCl 的当量浓度比应大于 81.3 以上。由于离子交换膜 DS02 对于 SAS 和 NaCl 的分离不够理想,所以采取多次分离的步骤。也就是说,当 SAS 和 NaCl 混合溶液的脱盐(NaCl)率达 70%—80%时,将浓缩液取出,作为第一次浓缩液(其

中 NaCl 含量较高), 浓缩室再加自来水, 继续将 SAS 和 NaCl 的混合液脱盐到达到合格产品液(即其中 SAS 和 NaCl 的当量浓度比大于 81.3 以上)。再将浓缩液取出, 作为第二次浓缩液(其中相对来说 SAS 的含量较高)。第二次分离时, 将第一次浓缩液置于淡化室, 纯水置于浓缩室。当 NaCl 的脱盐率达 70%—80% 时, 再将第二次浓缩液加进淡化槽, 一直脱盐到达到合格产品液标准为止。以此类推。采取这种方法, 旨在减小浓、淡室的浓差扩散。将典型的分离结果列入表 9-15。

表 9-15 SAS 和 NaCl 分离的典型结果

分离次数	SAS 回收率(%)	SAS 产品纯度(%)	SAS 产品 NaCl 含量(%)
1	40.80	85.42	0.968
2	22.80	91.71	1.100
3	17.98	93.71	0.967
总计: 81.58		平均: 90.28	平均: 1.011

从以上描述可以看出, 对于 SAS 和 NaCl 的分离而言, 其工艺流程是很繁琐的。这主要是因为离子交换膜的性能不理想所致。采用性能比较好的 SDS No. 900 阴离子交换膜, 一次分离就可使 SAS 的回收率达 70% 以上。可以预言, 随着科学技术不断进步, 可望出现更理想的离子交换膜。采取离子交换膜电渗析分离 SAS 和 NaCl, 将是很有吸引力的选择。

第六节 特殊化工分离和物质纯化

离子交换膜电渗析是一项优越的新兴分离技术。它之所以能用于分离操作, 有的是利用离子交换膜对不同离子的选择透过性的差异或者离子在膜中的淌度的差异, 配合以适宜的操作条件来进行的。这方面最典型的例子是利用一、二价离子选择透过性膜进行浓缩海水制盐。此外, 在同电荷离子的分离方面, 尚有 $Mg^{2+}-Na^{+}$, $Ca^{2+}-Na^{+}$, $Ca^{2+}-K^{+}$, $Mg^{2+}-K^{+}$, $Ba^{2+}-Na^{+}$, $Mg^{2+}-NH_4^{+}$, $Ca^{2+}-Na^{+}-H^{+}$, $SO_4^{2-}-Cl^{-}$, $SO_4^{2-}-OH^{-}$, $SO_4^{2-}-SO_3^{2-}-S_2O_3^{2-}$ 等一、二价离子的分离, 以及 $K^{+}-Na^{+}$, $OH^{-}-Cl^{-}$, $Li^{+}-Na^{+}$, $Li^{+}-Na^{+}-K^{+}$, $Cl^{-}-Br^{-}-I^{-}$, $Ca^{2+}-Mg^{2+}$, $Co^{2+}-Ni^{2+}$, $Ca^{2+}-Zn^{2+}-Cd^{2+}$, $U^{2+}-Ru^{2+}$, $Mg^{2+}-Ca^{2+}-Sr^{2+}-Ba^{2+}$ 等同价离子分离。

也有利用生成络合物进行不同价态离子分离的。例如, 在 $Mg^{2+}-Al^{3+}$ 混合溶液中加入适量的柠檬酸铵, 并将溶液 pH 调至 7.5, Al^{3+} 便形成非常稳定的柠檬酸铝化合物。而 Mg^{2+} 则仍以阳离子状态存在。将此混合溶液输入电渗析器脱盐室, Mg^{2+} 和 NH_4^{+} 就透过阳膜迁入浓缩室, $AlCit$ 仍然留在脱盐室中, 这样就将 Al^{3+} 和 Mg^{2+} 分离开来。还有用加入 EDTA 络合剂来分离稀土元素镧-铈-钕-钐, 以及分离放射性元素铯-锶的研究等。

有的则通过改变离子的荷电状态达到分离目的。例如, 在工业上利用电渗析技术分离铍和其他杂质通常采用下述两种方法: 其一是将含铍矿石用氟化物处理后的溶液控制在一定的条件下, 使铍以 BeF_2^{-} 阴离子状态存在, 而 Fe, Al 等杂质元素以阳离子状态存在。经电渗析处理, 在阳极室可获得精制的 H_2BeF_4 , 溶液中其他离子则迁向阴极室。由此法得到的氟化铍的回收率为 70%, 纯度达 99.7%。另一种方法是用浓硫酸处理矿石, 在过滤后的矿石浸出液中加入草酸溶液, 滤除稀土元素的草酸盐沉淀后, 再调整到一定的草酸浓度, 这时铍便以阳离子状态存在, Fe, Al 则以 $Fe(C_2O_4)_2^{-}$ 和 $Al(C_2O_4)_2^{-}$ 阴离子状态存在, 同样可以用电渗析法予以分离。

对于两性元素有时可通过调节溶液的 pH 值的办法进行分离。例如, 在中性或者酸性溶

液中, Zn, Pb, Al 等均以阳离子形态存在, 但在强碱性溶液中, Zn、Pb 仍以阳离子状态存在而 Al 则转变成以阴离子状态存在, 借此便可进行有效的分离。用氨水将溶液调到 pH12 左右可以得到较好的分离效果。

另外, 由于一般有机电解质的分子量比无机电解质的分子量大, 或者有的有机物质不带电荷, 在通常电渗析条件下较难通过离子交换膜或者不进行电迁移, 因而也可利用这一特性从某些有机产品中去除无机电解质杂质, 达到分离、净化、提纯的目的。在某些医药、食品或化学工业中达到实用化的例子很多, 下面仅举几例予以说明。

一、同位素的分离

一种方法是利用填充床电渗析进行分离。其原理是, 一方面隔室间的树脂对质量不同的同位素离子进行纵向色层分离, 另一方面这些同位素离子以不同的速度进行横向迁移, 利用这两种互相垂直的作用力的综合效果, 可在膜堆不同的部位获得质量不同的离子, 利用这种方法可分离同位素 $\text{Li}^6\text{-Li}^7$, $\text{U}^{235}\text{-U}^{238}$ 以及分离同价的离子 $\text{K}^+\text{-Na}^+$, $\text{Na}^+\text{-Li}^+$, $\text{Ca}^{2+}\text{-Sr}^{2+}$ 和 Nb-Ta , Zr-Hf 等。

另一种方法是按照图 9-42 所示的方式组装电渗析装置, 在每个隔室两端用外管路 X 和 Y 连接, 向脱盐室 D_1 输入含有待分离的轻、重同位素溶液时, 迁移速度快的轻同位素阳离子透过阳膜 K_1 进入浓缩室 C_1 , 与重同位素离子分离。 C_1 室的轻同位素离子经外管路 X 向左流到脱盐室 D_2 , 又通过阳膜 K_2 进入浓缩室 C_2 进一步浓缩。按此方式, 循序经多层隔室, 可在阴极方向得到浓集的轻同位素离子; 与之同时, 按 Y 外管路向右循序进行, 在阳极方向得到浓集的重同位素离子。同位素阴离子也可按此法分离, 即在阳极方向得到轻同位素离子, 阴极方向得到重同位素离子。

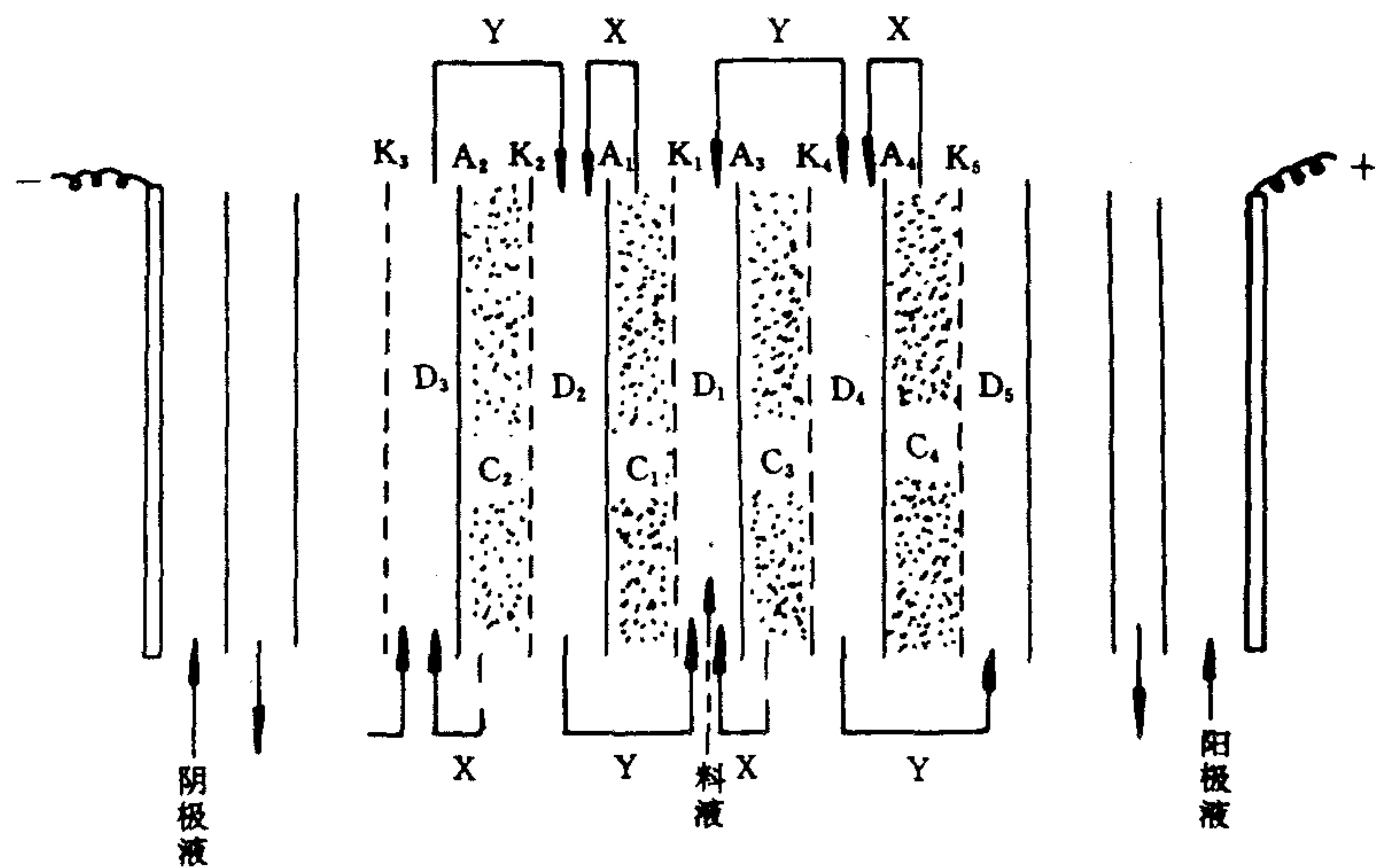


图 9-42 不同质量同位素分离装置示意图

$\text{A}_1\text{--A}_5$ 阴膜; $\text{K}_1\text{--K}_5$ 阳膜

二、性质相近离子的分离

在分析化学中有时要利用离子在离子交换膜中的淌度的差异来进行性质相近离子的分

离。其方法是,将浓电解质溶液供入中心隔室,中心隔室左右两侧各组装几对阳、阴离子交换膜,如图 9-43 所示。假若离子 A^+ 在膜中和溶液中的淌度比离子 B^+ 大,通电一段时间后在右侧的隔室则浓集了 A^+ ; B^+ 则停留在离中心隔室较近的隔室内。类似地,在靠近阳极室的隔室内便浓集了淌度较大的阴离子。该方法曾用于稀土元素的分离。

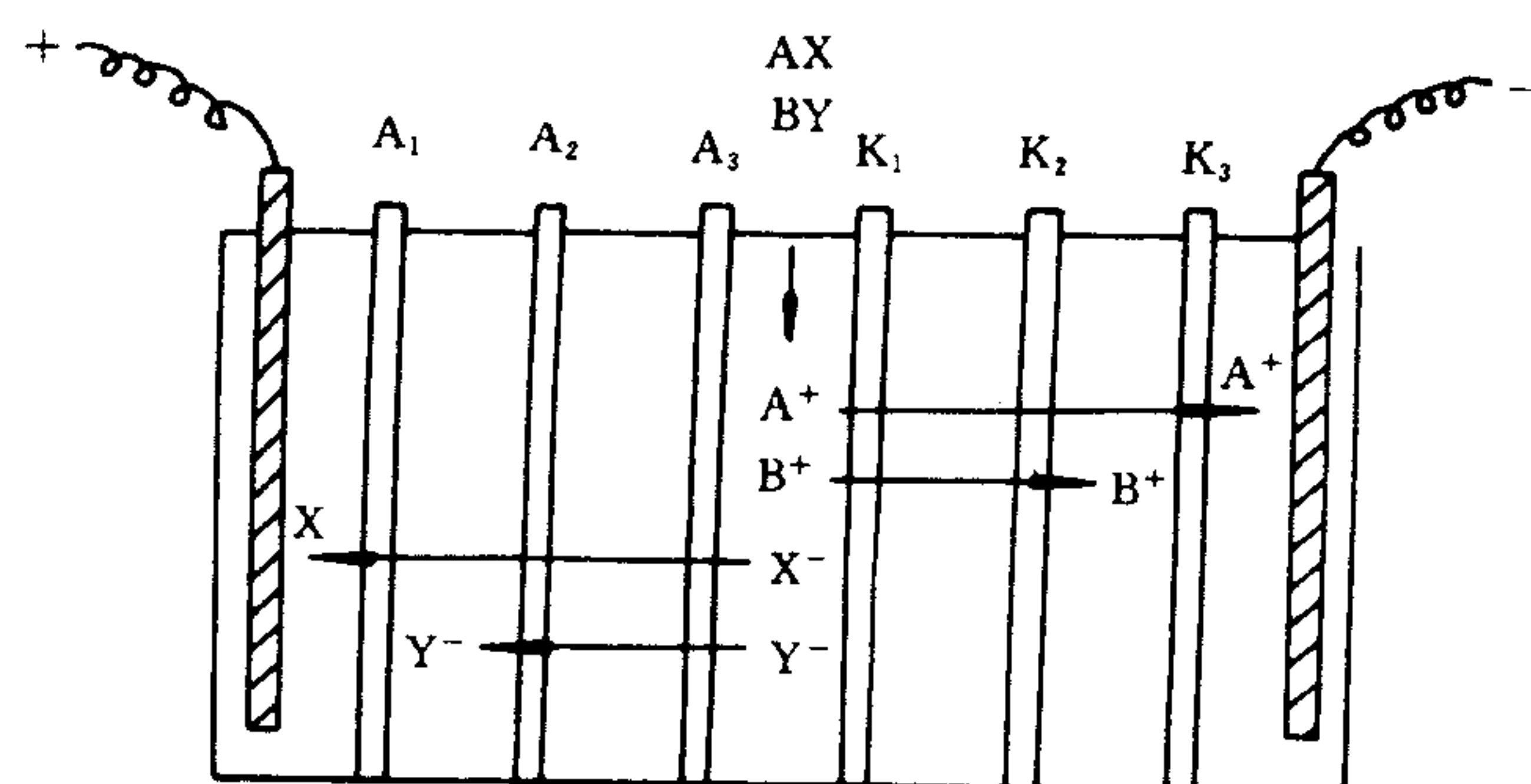


图 9-43 性质相近离子的电渗析法分离

A_1 — A_3 为阴膜; K_1 — K_3 为阳膜;

A^+ , X^- 为淌度大的阳、阴离子; B^+ , Y^- 为淌度小的阳、阴离子

三、纯化硫氰酸钠回收液

腈纶生产采用连续聚合直接纺丝工艺路线,要用硫氰酸钠(NaSCN)为溶剂。纺丝凝固浴排出含 NaSCN 的废液,若不回收,则既浪费化工原料又造成污染,但回收时若采用异丙醚萃取,虽然提取效果好,但需消耗大量进口异丙醚和高纯度酸、碱,同时,对设备管道的腐蚀也相当严重。

采用电渗析法回收并提纯硫氰酸钠,不仅使处理后的废液达到排放标准,且回收的硫氰酸钠纯度高,完全可回用,同时成本比用异丙醚萃取法低得多。

电渗析法纯化硫氰酸钠回收液的实际工艺流程是,将纺丝凝固浴排放的 NaSCN 溶液经过电渗析器反复循环脱盐,使淡化液达到排放标准,浓缩液达到一定浓度后送至蒸浓回收系统。如图 9-44 所表明的那样。

在操作运行过程中中心须选取合适的电流密度和隔室流速。另外,还必须严格控制溶液的 pH 值。因为,若溶液的 $\text{pH} < 4$,则 NaSCN 转变成易分解的 HSCN ,会严重污染环境; $\text{pH} > 10$ 时, NaSCN 易分解出 CO_2 , SO_2 , N_2 等。而且, pH 过高或过低都会给后面工序造成困难。所以, pH 一定要控制在 5—7 范围内。

四、液体葡萄糖纯化

生产液体葡萄糖通常采用盐酸水解工艺,其传统的流程是:

粉浆 + HCl $\xrightarrow[2.8\text{kg/m}^3]{\text{pH} 1.8-2.0}$ 水解 \rightarrow 用 Na_2CO_3 中和至 $\text{pH} 4.8$ 左右 \rightarrow 第一次活性炭脱色 \rightarrow 脱色树脂 \rightarrow Na^+ 型阳树脂 \rightarrow Cl^- 型阴树脂 \rightarrow 浓缩到 50%—52% 固形物 \rightarrow 第二次活性炭脱色 \rightarrow 加亚硫酸氢钠浓缩至成品

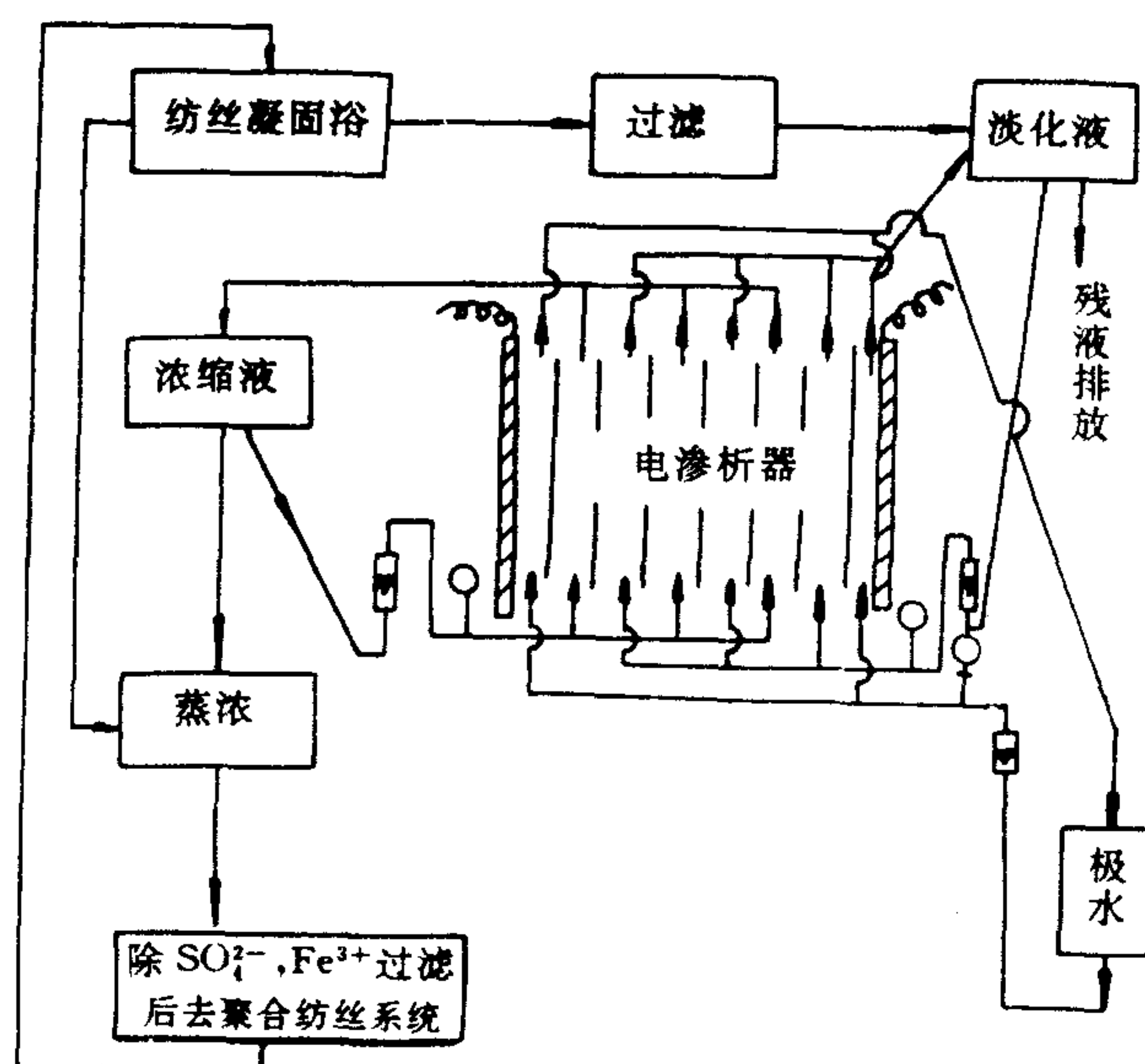


图 9-44 电渗析法回收纯化 NaSCN 工艺流程图

由于淀粉中含有有机物、蛋白质等各种物质,因而水解液中含有大量的盐分、色素等各种杂质。经反复处理,也难以除尽,以至产品的色泽、透明度、光亮度、热稳定性和风味等与日本产品相比存有差距。在这些杂质中有很大部分是带有各种不同电荷的离子,诸如 Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , RCOO^- 以及氨基酸等。采用电渗析技术改造上述工艺,使其流程改为:

粉浆 + HCl $\xrightarrow[\text{2.8kg/m}^3]{\text{pH1.8--2.0}}$ 水解 \rightarrow 用 Na_2CO_3 中和到 pH4.8 左右 \rightarrow 电渗析 \rightarrow 脱色树脂 \rightarrow H^+ 型阳树脂 \rightarrow OH^- 型阴树脂 \rightarrow 活性炭脱色 \rightarrow 浓缩成品

可达到既能使产品得到净化又能降低成本的目的。根据实际生产运转结果,经电渗析净化处理后,液体葡萄糖的质量已超过进口产品的质量,如表 9-16 所示。

表 9-16 用电渗析净化后的液体葡萄糖的质量比较

项 目 \ 工 艺	原工艺	电渗析工艺	日本货
外观色泽	略带黄色	水清色	水清色
透明度	稍混浊	光亮透明	光亮透明
热稳定性	0.5—0.1ml	0.5ml 以下	0.5ml 以下
含硫量	600mg/L 左右	无	无
Cl^- 含量	4 800mg/L 左右	55mg/L	65mg/L
口味	有咸、涩味	无异味	无异味
pH	4.8—5.8	4.5 左右	3.4

改革后的新工艺由于减少一道脱色工序,可节省脱色剂——亚硫酸氢钠,节约 40% 的活性炭用量。

用电渗析技术分离电解质和非电解质,有机电解质和无机电解质,净化化工产品的例子还有上述的从海带或其他海藻浸泡液中提取甘露醇、碘、溴、钾;精制季戊四醇、蔗糖脱盐、液晶纯化、甘油脱盐、蛋白质精制、从发酵液中提取或精制柠檬酸,电化合成制取半胱氨酸、制造无盐酱油以及各种其他有机化合物的脱盐精制,回收酸、碱,磷酸的精制,硝酸的回收等。

很引人注目。采用这项技术可以革新生产工艺,达到既提高产品质量又降低成本的目的。

第七节 离子交换膜作电解隔膜的应用

由于离子交换膜具有高的离子选择透过性和较低的扩散性,近年来被广泛地用作电解反应的隔膜。并且有一些应用已达到了工业化程度。例如,由丙烯腈电解还原二聚制备己二腈、由己二酸电解氧化制癸二酸,在铀的精炼过程中将氯化铀酰还原为四价铀,从某些有机酸盐制取有机酸,金属的电解,电镀废液的再生,钢材酸洗废液中酸及纯金属的再生回收,从离子交换树脂再生废液中回收硫酸、强碱、回收硝酸,制造二氧化硅溶胶,从碱性造纸废液中回收碱,电解 NaCl 、 Na_2SO_4 、 Na_2CO_3 、 HCO_2Na 制造酸、碱以及用于电泳涂装工艺等。下面介绍几个有代表性的实例。

一、电解食盐制碱

在用离子交换膜作隔膜电解的各种应用中,首先应当提到的是电解食盐一步法制烧碱。由食盐电解制烧碱常见的有三种方法,即水银法、隔膜法和离子交换膜法。

水银法的原理是以石墨(或铂)为阳极,以汞为阴极,盐水流经电解槽,在阴极生成钠汞齐。然后钠汞齐流出电解槽,在解汞塔内与水反应,生成 NaOH 和 H_2 。淡盐水流入电解槽,溶解补充的食盐后,再供给电解槽,如此反复循环。其流程如图 9-45 所示。

该法的优点是碱的纯度高,工艺简单,成本低,生产效率高,但汞耗量大,汞害严重。

隔膜电解法以石墨为电极,在电解槽内放置中性的石棉隔膜。中性隔膜不能阻止 OH^- 向阳极迁移,必须采用阳极液通过隔膜压入阴极室,使其流速大于 OH^- 的电迁移速度,以防止 OH^- 向阳极迁移。所以在阴极液中,除生成 NaOH 外,还含有大量的食盐水。得到的烧碱溶液要经过蒸发浓缩,使盐结晶析出。其工艺流程如图 9-46 所示。该法不存在环境污染问题,但烧碱纯度低,只能制备工业级烧碱。

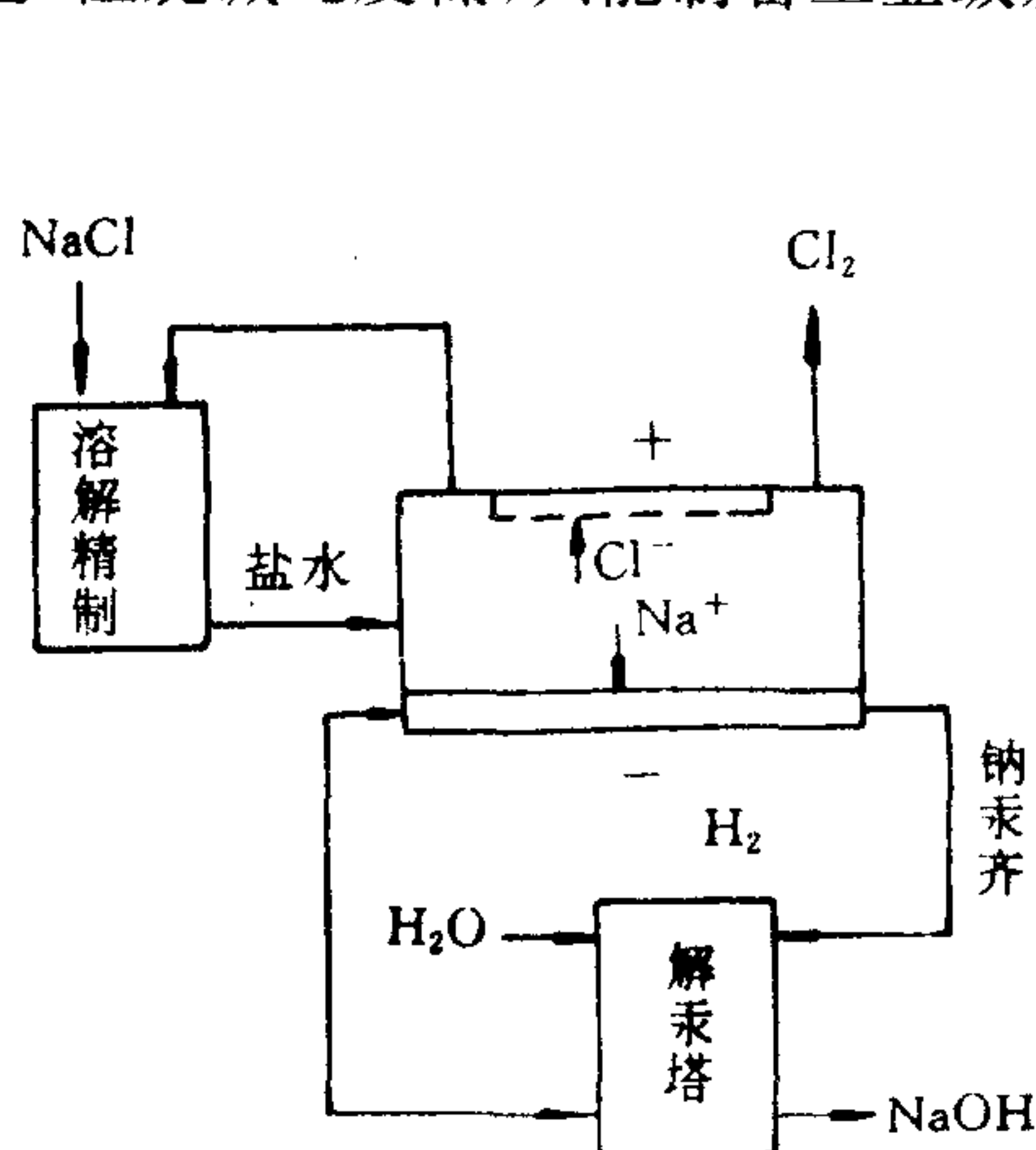


图 9-45 汞法制碱流程

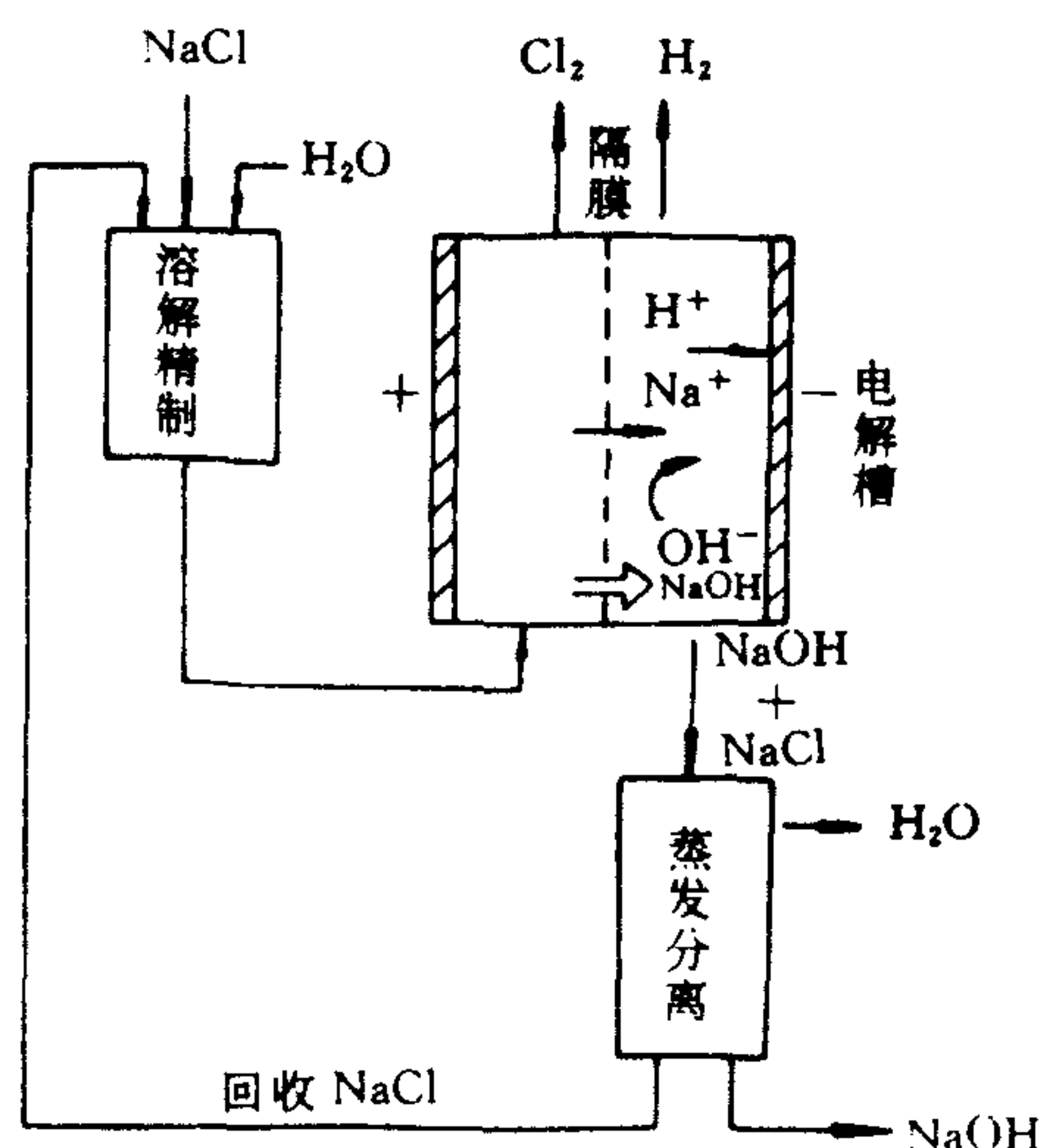


图 9-46 隔膜法制碱流程

用离子交换膜代替石棉膜由食盐直接制碱的最大优点是碱的纯度高,其含氯量可低至几十 mg/L ,可与水银法比美。又不存在汞害问题。近年来此法的电流效率已明显提高,并能

制造 30% 以上的浓碱, 可节约蒸发用能源, 因此能耗和成本大幅度下降。此外, 些法占地少, 具有高电流密度运行以及启动、停车容易控制等优点。在某些用碱企业自行装备电解槽也很容易, 因此, 现在正逐步取代汞法和隔膜电解法。其流程如 9-47 图所示。

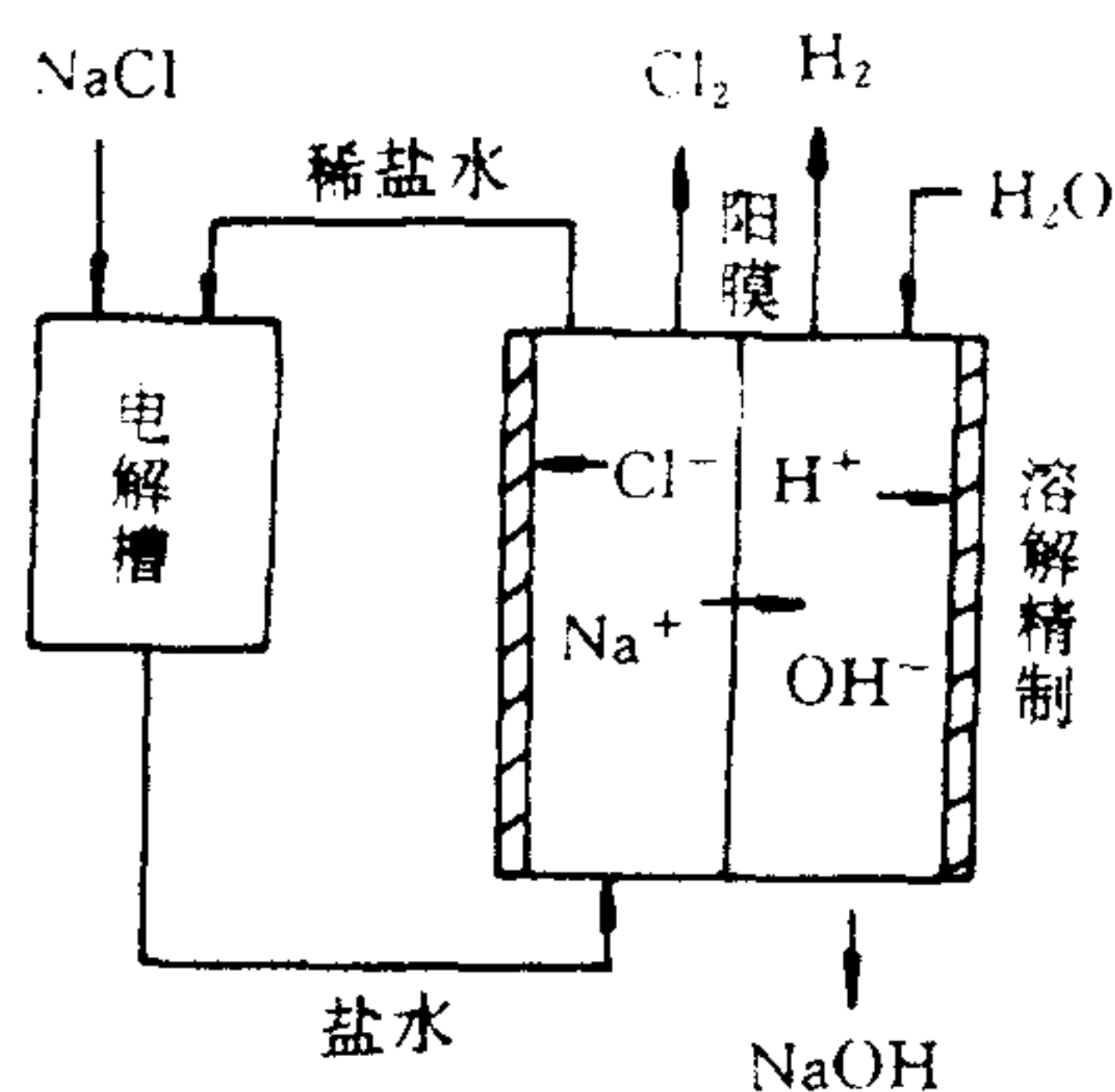


图 9-47 离子交换膜法制碱流程

离子交换膜一步法制碱要求离子交换膜具有良好的耐碱性、抗氧化性、在高温 (80—100℃) 下的尺寸稳定性和较强的机械强度以及满意的选择透过性和电性能。目前国外已研制出一批性能优越的电解用离子交换膜。例如杜邦公司的 Nafion-901, 德山曹达公司的 Neosepta-F, 旭硝子公司的 Flemion 以及旭化成公司的羧酸-磺酸复合膜等。

目前, 该法生产每吨烧碱的实际电耗在 2 000kW·h 左右。尚有潜力可挖。为了进一步降低能耗, 国内外正在继续进行改进提高的研究。一些先进的装置设计和工艺路线已经被提出。例如被称为第四代制碱法的所谓固体聚合电解质法 (SPE) 有可能使离子交换膜法制碱工业发生一次新的变革。

我国有关单位采用离子交换膜电解法制备试剂级氢氧化钠取得良好效益。采用如图 9-47 类似的单阳膜双室电解槽, 向阳极室供入工业液碱, 向阴极室供入蒸馏水, 通电后可得到浓度 4N 以上的 NaOH, 除含钾量尚需进一步分离降低外, 余均达到试剂级水平, 电流效率 75%—80%。

据此原理也可由弱酸盐、弱碱盐制备弱酸、弱碱。而且由于弱酸、弱碱的解离常数较小, 所以, 用离子交换膜作隔膜由弱酸盐或弱碱盐电解制取弱酸或弱碱可以获得比强酸强碱好的效果。

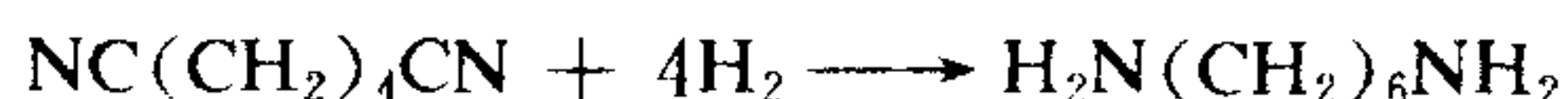
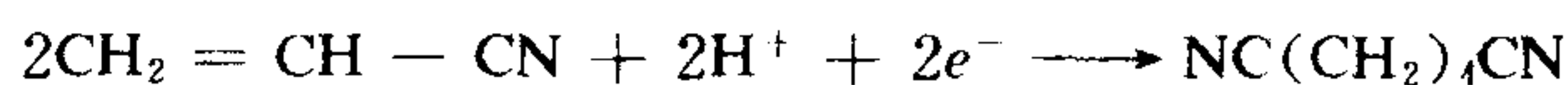
如醋酸、癸二酸等的钠盐或钾盐, 以阳膜为隔膜用二室电解槽电解时, 在阳极室得到醋酸或癸二酸, 在阴极室得到碱。其反应的电流效率都较高; 另有报道, 也可以再用另一张阳膜隔离阳极室, 构成三室电解槽。在阳极室加入硫酸等强酸, 在中间室则得到相应的弱酸, 此法也可以制取如硅酸、砷酸等无机弱酸。

同样, 以阴膜为隔膜组装成二室电解槽, 弱碱盐在阴极室电解时, 可在阳极室得到相应的弱碱, 如由乙二胺盐酸盐电解制备乙二胺等。

二、丙烯腈电解还原二聚制备己二腈

在合成纤维中尼龙-66 占有重要的位置, 由于它能制造受欢迎的织物, 因而引起人们的重视。

尼龙-66 系己二酸和己二胺的缩聚物。其关键是己二胺的生产 而目前多数工厂采用己二酸—己二腈—己二胺的工艺。显然己二腈的制造是制造尼龙-66 的重要环节。多年来,对制备己二腈的新的合成法已作了大量的研究,其中被开发的以丙烯腈为原料,在电极上一步反应制取己二腈的电解还原法是一种较理想的生产方法。自 60 年代中期,已有不少工厂采用此法投产。每吨尼龙-66 消耗 1.0—1.1t 己二酸(用于制备己二胺)或 0.5—0.6t 丙烯腈。由于国际市场上丙烯腈价格仅为己二酸的 60% 左右,所以,此法具有极大的竞争力。该方法的原理是:



其电解还原装置示意图如图 9-48 所示。

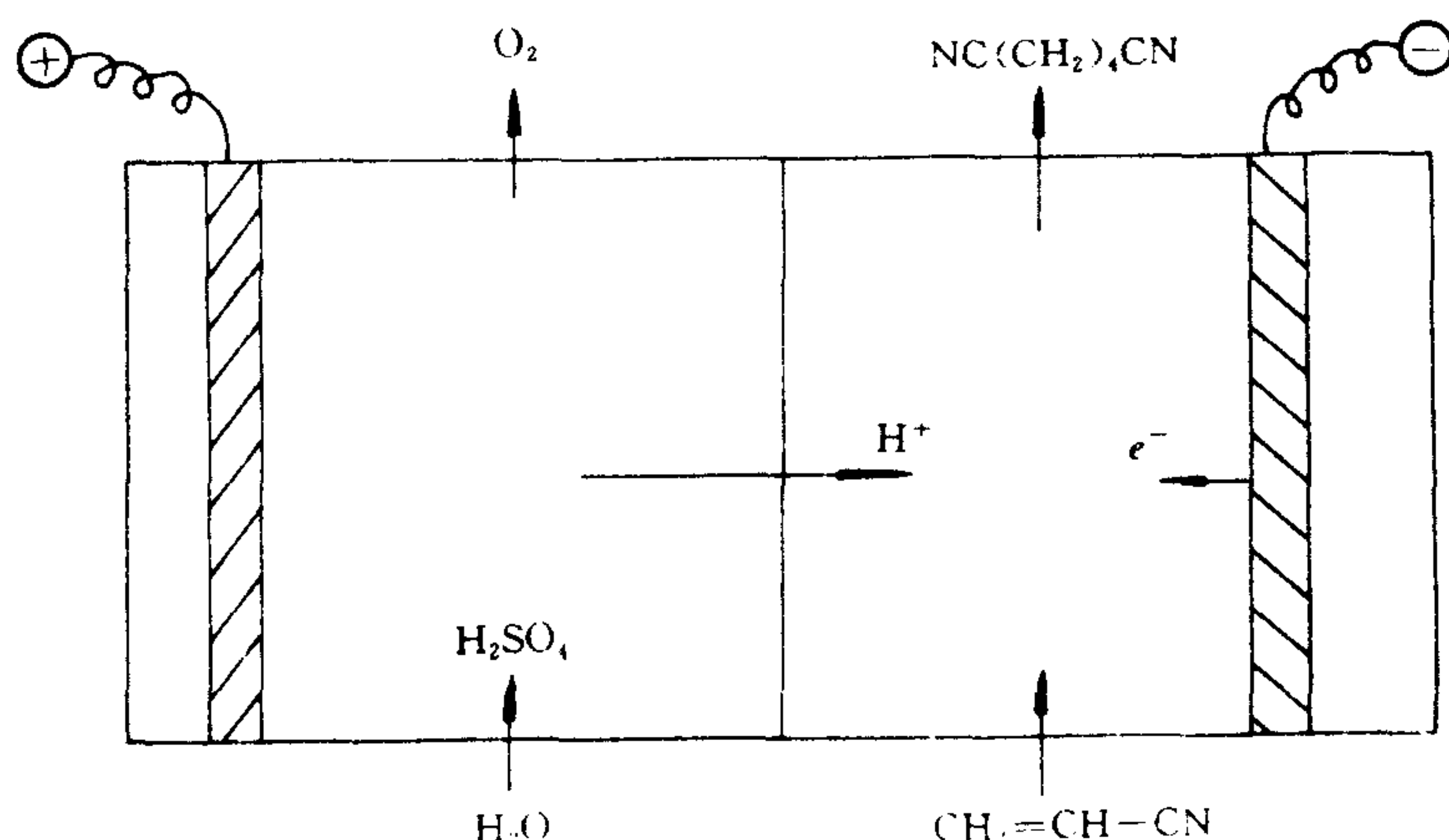
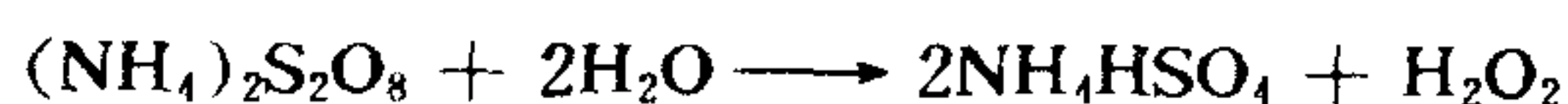
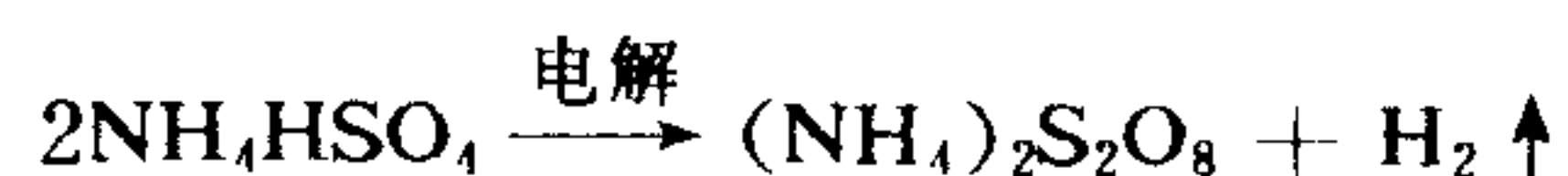


图 9-48 电解还原二聚化装置的原理

三、在过氧化氢生产中的应用^[26]

采用电解硫酸铵-硫酸溶液经水解精馏法生产过氧化氢反应是:



其工艺流程如图 9-49 所示。

为了避免阳极区生成的 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 逸入阴极被还原为 SO_4^{2-} , 通常采用素烧陶瓷膜使阳、阴极溶液隔离。但由于素烧陶瓷膜对离子无选择透过性, 加之易受铁蓝污染, 使用中槽电压高, 耗电量大。现采用合适的阳离子交换膜代替素烧陶瓷, 由于其良好的选择透过性, 能有效地阻止 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 向阴极扩散, 故可提高电流效率, 且由于离子交换膜电阻小, 故使槽电压降低, 从而达到了降低能耗, 提高产量的双重目的。据有关工厂运转结果表明, 采用 F101 膜后, 与原素烧陶瓷膜工艺相比, 槽电压由 5.5—6V 下降到 4.4—4.8V; 电流效率提高 5%—10%, 达 85%—90%; 生产每吨过氧化氢电耗由原来的 5000kW·h 下降至 4000kW·h; 在相同配电整流设备条件下产量提高 16%—33%。

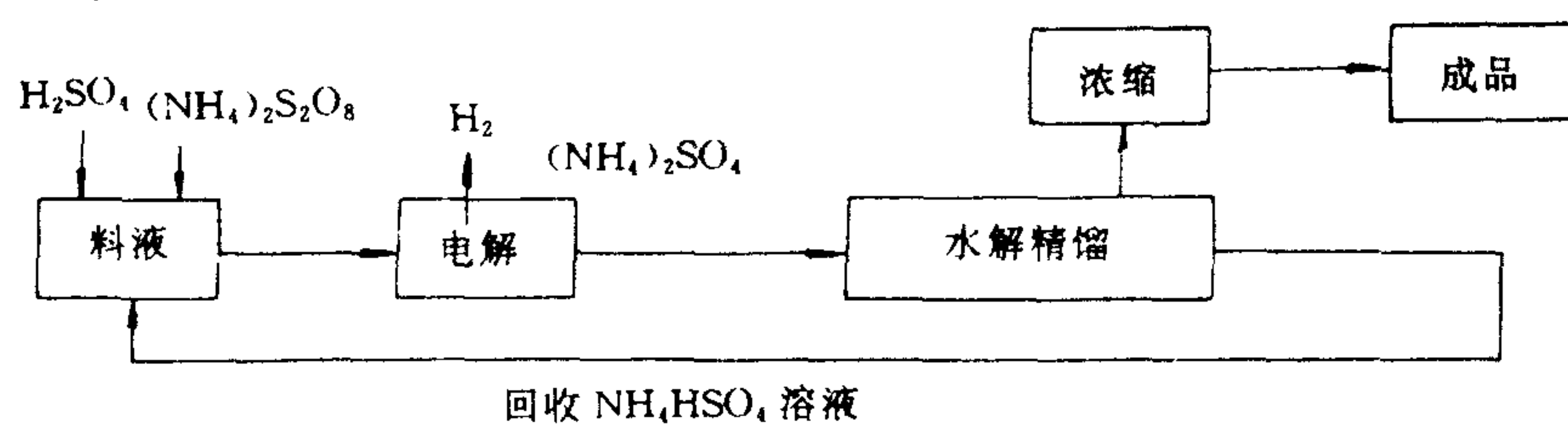


图 9-49 生产 H_2O_2 的工艺流程示意

第八节 利用水解离效应制取酸、碱

借助电渗析离子交换膜水解离效应制取酸、碱是电渗析技术的另一妙用。其原理是，假若用容易发生水解离的离子交换膜 K_2 和 A_2 以及普通的离子交换膜 K_1 和 A_1 构成膜堆，如图 9-50 所示。当超极限电流密度运行时，发生水的解离，在其 I 室左右两侧隔室中便分别得到相应的酸和碱。

据此不难理解，与浓缩或脱盐情况相反，为了产生水解离效应总希望极限电流密度越低越好。这可通过尽量降低 II 室的溶液浓度或尽可能提高操作电流密度来达到。但降低溶液浓度的后果是电阻增大，虽可通过填充树脂来得到弥补，但操作较繁，装置也复杂。比较切实可行的办法是缩小 II 室的间距。显然若 K_2 和 A_2 两膜完全紧贴效果更好，这就是复合膜水解离装置开发的原因。

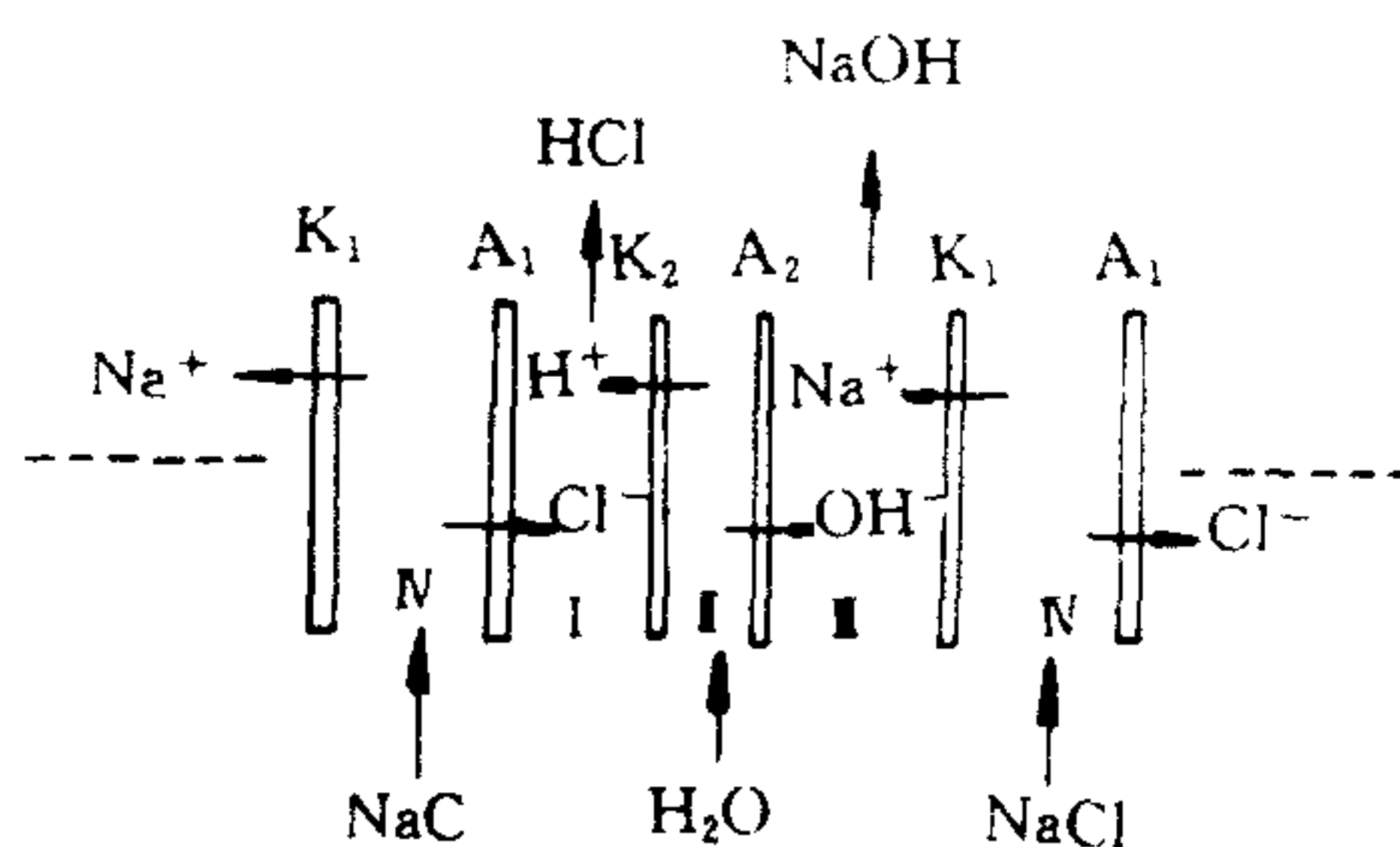


图 9-50 利用离子交换膜水解离制酸、碱示意图

利用复合膜容易水解离的特性由某些盐类制取相应的酸、碱的优点是：

- ①能耗低，从理论上说比通过电极反应制取酸碱的耗量低得多；
- ②能从较稀的盐溶液获得较浓的酸、碱；
- ③不发生电极反应，可适用于任何盐类且不存在空气污染问题。

迄今，这方面的应用已有不少报道，如由 NaCl 制取 NaOH 和 HCl ，由 Na_2SO_4 制取 NaOH 和 H_2SO_4 ，由 NaAc 制取 HAc 和 NaOH 等。

一、由强酸、强碱盐制取强酸、强碱

将复合膜 KA 的阳膜面对向阴极，使复合膜的阴极侧面构成酸室，阳极侧面构成碱室。

为了尽可能避免因复合膜两侧接触浓度过高的酸、碱而引起 H^+ 和 OH^- 渗漏增大的现象, 借以提高电流效率, 降低能耗, 可在复合膜两侧各增加一个隔室。图 9-51 为由 NaCl 制取 NaOH 和 HCl 的装置示意图。

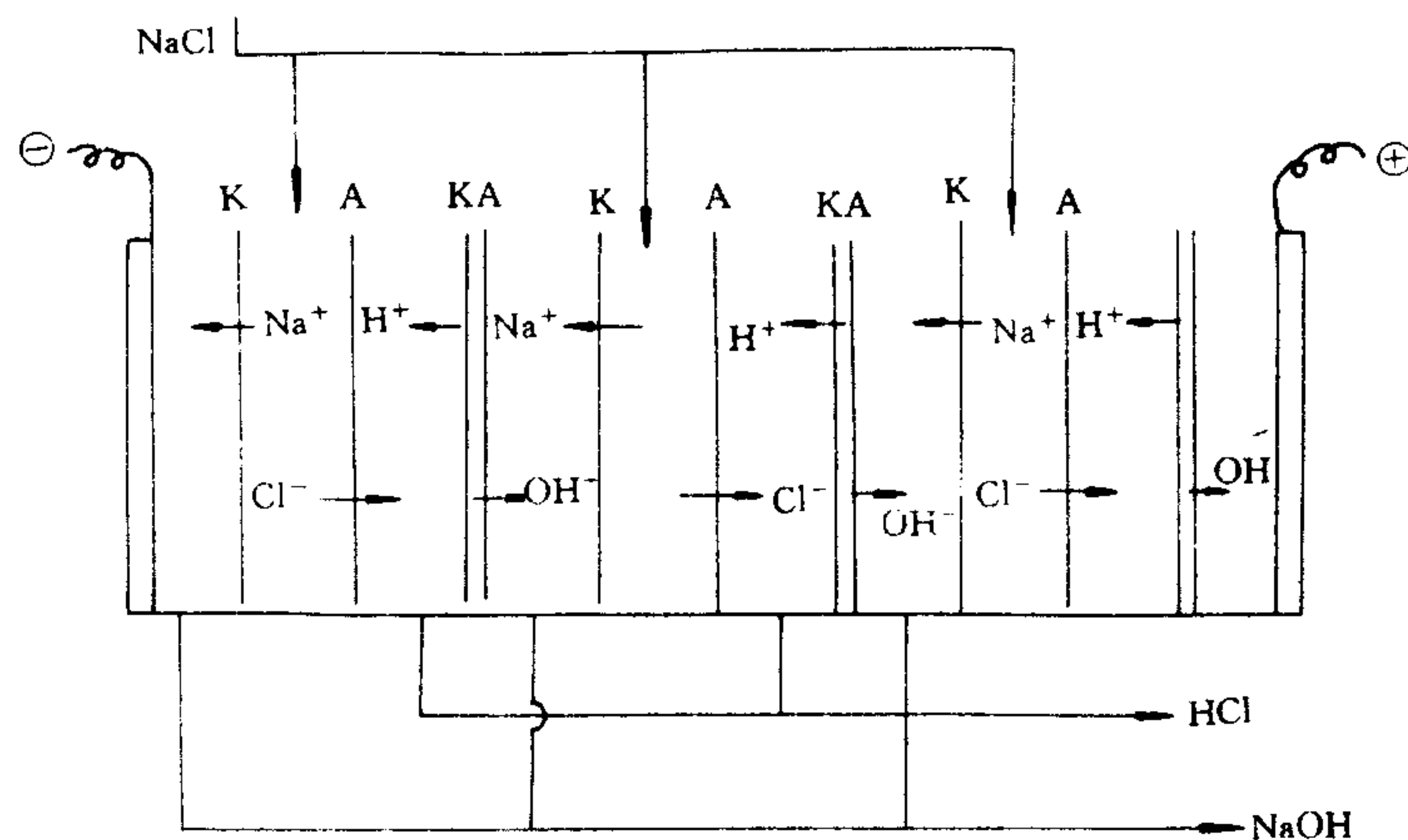


图 9-51 由 NaCl 制取 NaOH 和 HCl 示意图

K—阳膜; A—阴膜; KA—复合膜

用此法制得的酸、碱的浓度可达 $0.2N$, 电流效率可达 90% 以上。每生产 1t NaOH (同时得到 0.9t HCl) 的实际耗电量为 2000—3000 $\text{kW} \cdot \text{h}$ 。

二、由弱酸盐制取弱酸、强碱

由 NaAc 通过水解离效应制取 HAc 和 NaOH 可视为 NaAc 的水解反应:



由阳膜 K 和复合膜 KA 组装成膜堆, 其组装原理如图 9-52 所示。

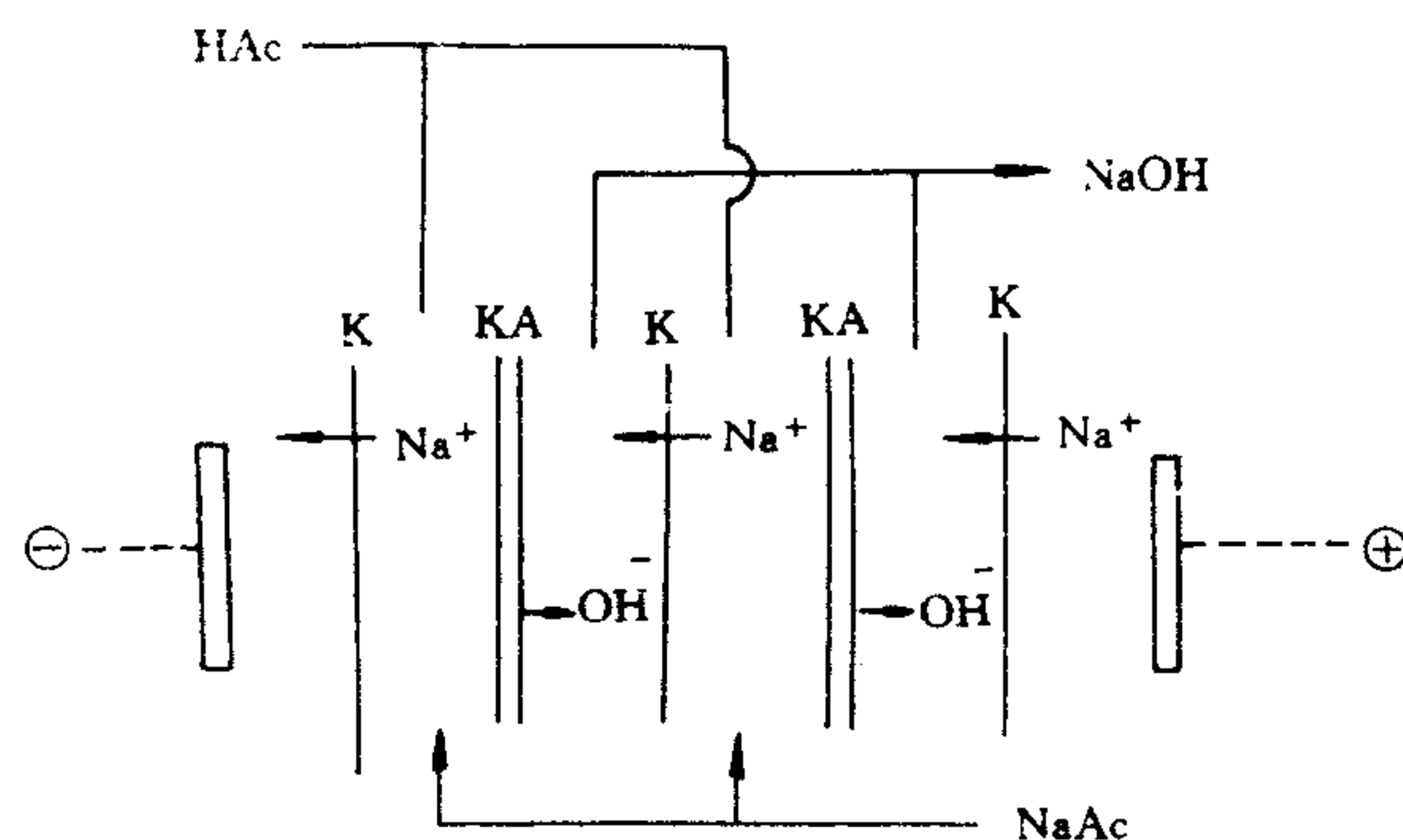
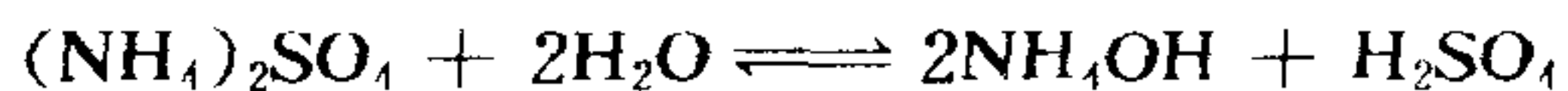


图 9-52 由 NaAc 制 HAc 和 NaOH 的原理图

由于生成的 HAc 系弱电解质, 解离常数较小 (1.75×10^{-5} , 25°C), 解离出的 H^+ 少, 故可得到较高浓度的 HAc , 电流效率也较高。同时, 由于 H^+ 在阴膜中的渗透性大于 OH^- 在阳膜中的渗透性, 因此, 生成 HAc 的电流效率高于生成碱的电流效率。一般说来, 由弱酸或弱碱盐的水解反应可获得较好的效果。

三、由弱碱盐制取弱碱、强酸

例如,由 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 制取 NH_4OH 和 H_2SO_4 可通过下面反应:



用阴膜 A 和复合膜 KA 组装电渗析膜堆,其原理如图 9-53 所示。

利用电渗析离子交换膜水解离效应制取酸、碱的关键问题是研制出性能优越的复合膜。预计这一关键问题不久即可得到解决。在工业中的应用前途是很广阔的。

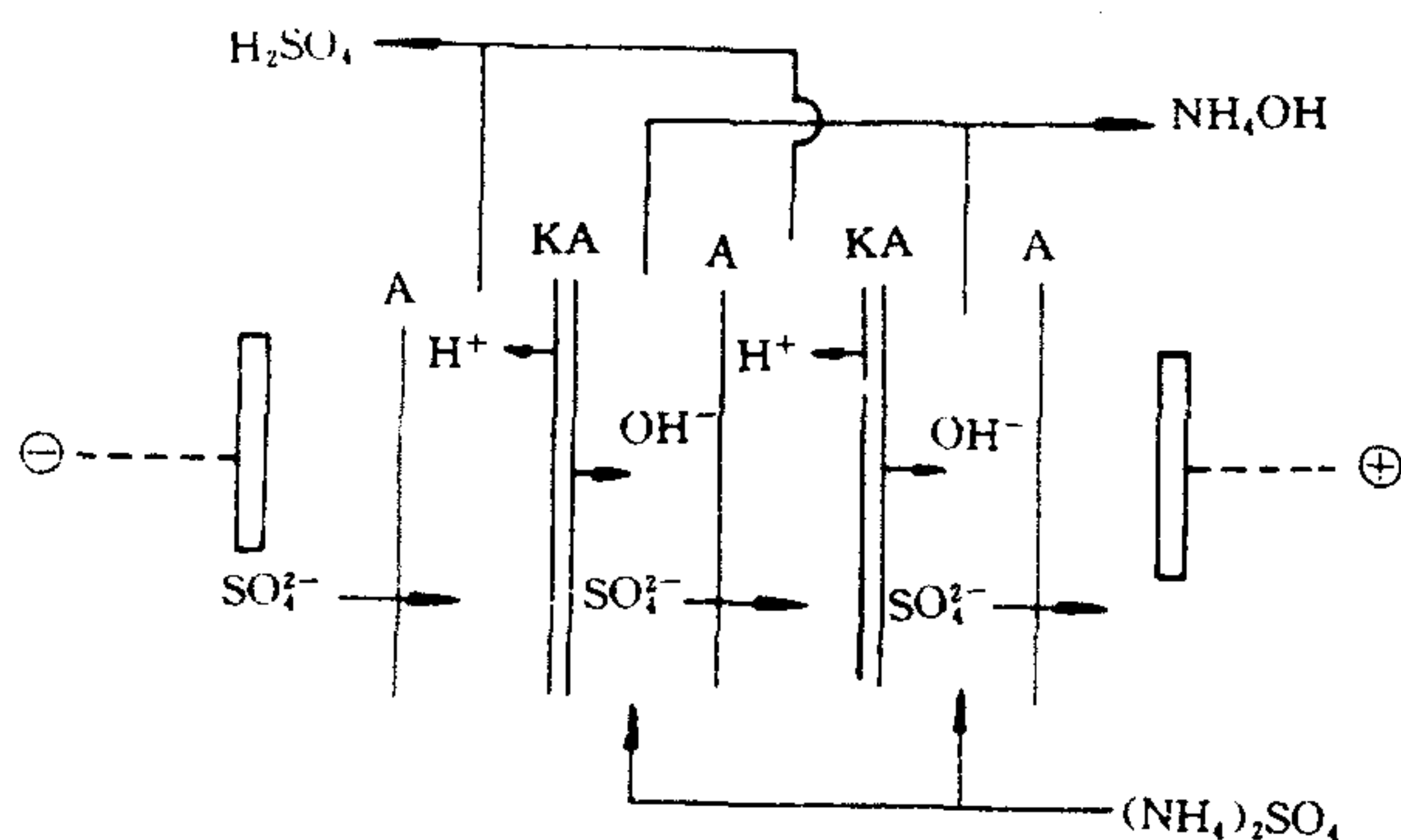


图 9-53 由 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 制 NH_4OH 和 H_2SO_4 的原理图

第九节 浓差扩散渗析

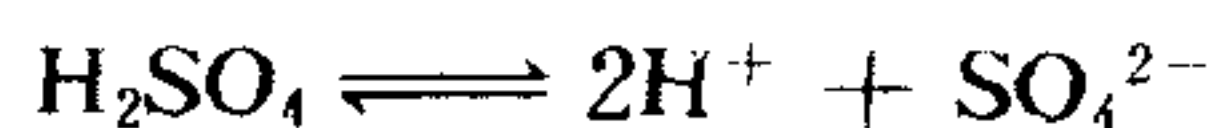
离子交换膜亦可作为扩散渗析隔膜,进行浓差扩散渗析。

浓差扩散渗析的原理与电渗析不尽相同,它是以膜两侧溶液的浓度差为推动力,利用具有特殊性能的阴(阳)离子交换膜对强酸(碱)扩散速度大的特点来达到使酸(碱)与盐分离的。下面以扩散渗析法回收钢铁酸洗废液中的硫酸为例具体说明之。

钢材进一步加工时,往往需要预先除去表面的氧化铁。迄今,广泛采用硫酸(或盐酸)溶液酸洗的方法去除氧化铁。在酸洗过程中,溶液的硫酸亚铁含量不断增加,当达到 200g/L 以上时,酸洗效果明显降低,必须作为废液排放,其中硫酸含量达 50g/L。

目前,硫酸酸洗废液大都采用石灰中和后排放或者冷却结晶回收铁矾及硫酸的方法处理。采用石灰中和法,不但不能回收有用物质,而且增加了废渣的处理问题。用冷却结晶法虽可回收铁、矾和硫酸,但处理的成本高于原产品的价格,在经济上不合算。比较起来,采用扩散渗析和离子交换膜电解相结合的工艺是经济可行的。

在废酸液中,硫酸和硫酸亚铁解离成离子:



离子呈水化状态, Fe^{2+} 的水化离子半径远远大于 H^+ 的水化离子半径。

在阴离子交换膜两侧分别通入废硫酸和自来水时,废酸一侧的硫酸、硫酸亚铁的浓度远高于水的一侧。因此,废酸侧的硫酸、硫酸亚铁存在着向水一侧扩散迁移的自然趋势,这就是浓差渗析得以进行的推动力。

另一方面,由于阴膜本身带正电荷,在溶液中具有吸引 SO_4^{2-} 水化离子而排斥带正电荷的水化离子的特性,故在浓度差的作用下,废酸液侧的 SO_4^{2-} 被吸引而顺利地透过膜孔道进入水一侧。同时,也会夹带正电荷的离子,即水化半径比较小的 H^+ 离子通过膜进入水一侧。通常,在阴膜中的孔径大小不一,往往存在一部分较大的通道。因此,不可避免地也会使少量 Fe^{2+} 被 SO_4^{2-} 夹带通过较大的通道进入水一侧。但就总体说来, H^+ 被 SO_4^{2-} 夹带进入水一侧的竞争能力比 Fe^{2+} 强得多,并且只要把膜的孔径大小做得尽量均匀,便有可能完全阻挡 Fe^{2+} 透过阴膜。

必须指出,在上述作用的同时,也存在着水分子经由膜通道进入废酸液一侧的扩散迁移作用。综上所述,在扩散渗析器中,膜两侧存在的物质浓度差是物质扩散迁移的推动力,是内因,而阴离子交换膜的选择透过性和分子筛作用是外因。外因通过内因起作用。在工艺上,废酸液和水逆向进入扩散渗析器,使硫酸通过膜通道不断地迁移扩散进入水一侧,而硫酸亚铁则被阻挡在原始溶液中,从而达到硫酸和硫酸亚铁分别回收的目的。

采用扩散渗析和离子交换膜电解组合工艺处理酸洗废液的流程如图 9-54 所示。在电解槽中,以稀硫酸溶液为阳极液,以渗析液为阴极液。在直流电场作用下,阳极室中硫酸浓度不断升高,而阴极上不断沉积出电解纯铁。通过这个流程同时可达到回收硫酸和铁的目的。

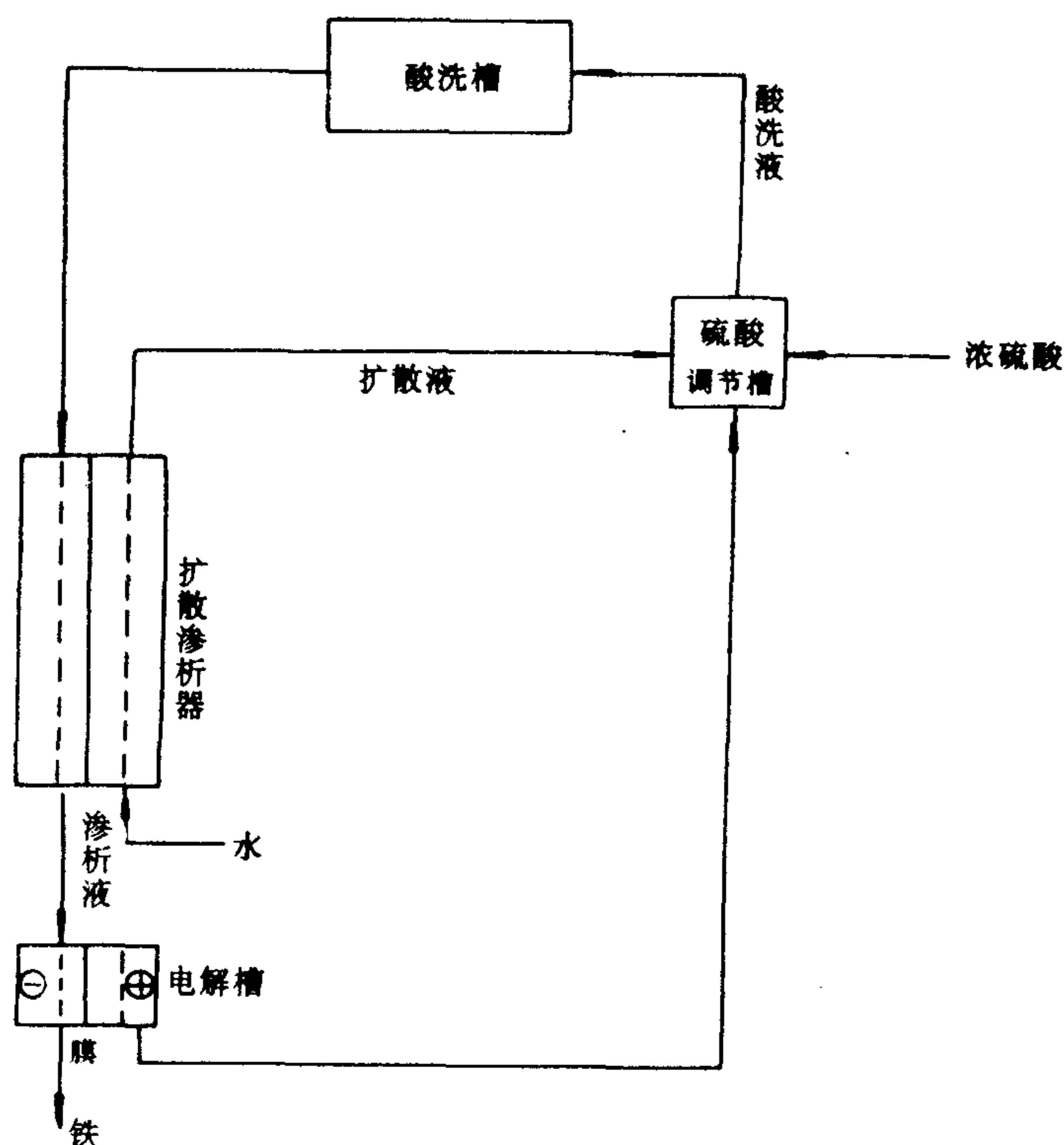
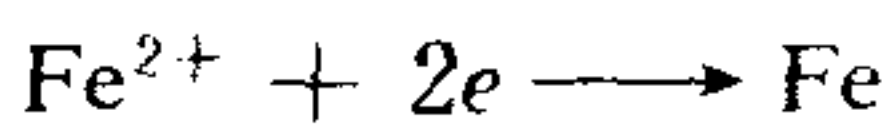


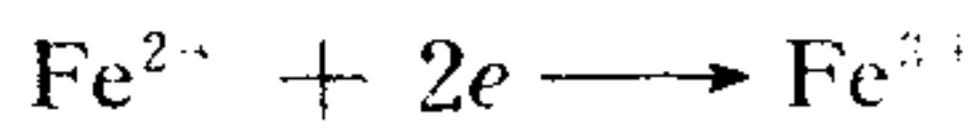
图 9-54 酸洗废液回收处理流程

采用该组合工艺流程的好处是,先通过扩散渗析回收废酸液中的大部分酸,剩余的残液再进行电解处理比较经济合理。否则,当阴极室溶液中含有硫酸时,阴极上首先释出的将是氢气($2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{H}_2 \uparrow$),直到硫酸几乎全部被除尽后才开始释铁。显然,电解时,阴极平均电流效率是不高的。而首先通过扩散渗析器除去废酸液中的绝大部分酸,并设法保持阳极室中适当的 pH 值,有助于提高阴极的电流效率。常用的方法是往渗析液中加入废铁屑,消除残存的废酸。也有采用不同的技术路线的。例如,废酸经过扩散渗析器后,将流出的渗析液

加入废铁屑,以除去游离硫酸后通入阴、阳极室。阴极仍然进行下述反应:



得到纯铁,而阳极则进行下述反应:



得到硫酸铁溶液。硫酸铁溶液可代替硫酸铝用做水处理的混凝剂。据有的单位实际运转表明,阴极上析出的铁纯度可达 99.9% 以上。采用此种工艺具有显著的经济效益。

扩散渗析法具有设备简单,投资少,本体不耗电等优点。目前被广泛地应用于无机化学工业等方面,在废水处理方面也被广泛地用于回收酸、碱。除了上面提到的从钢铁酸洗废液中回收酸和铁的用例外,在湿法炼铜工业中从反应残液中回收硫酸和硫酸铜都可采用扩散渗析法。再如从溶剂萃取或淋洗液中或从离子交换树脂装置再生废液中,以及从蚀刻工艺过程中回收酸、碱,从电镀废液中回收 H_2CrO_4 ,从人造纤维工业碎木浆料处理液中回收碱,从浓硫酸法木材糖化液中回收硫酸,以及从生产钛白粉的废酸中回收酸等。

下面再介绍一个用扩散渗析法制试剂氢氧化钾的例子。

采用如图 9-55 所示的装置。离子交换膜为强酸性阳膜。纯水自中间隔室上方进入,经扩散渗析后的纯 KOH 从下部流出;工业 KOH 自两侧隔室的下方进入,经渗析后由上方流出,循环进行。采用二次渗析工艺能达到试剂级氢氧化钾的水平。渗析前后主要杂质含量对比如表 9-17 所示。

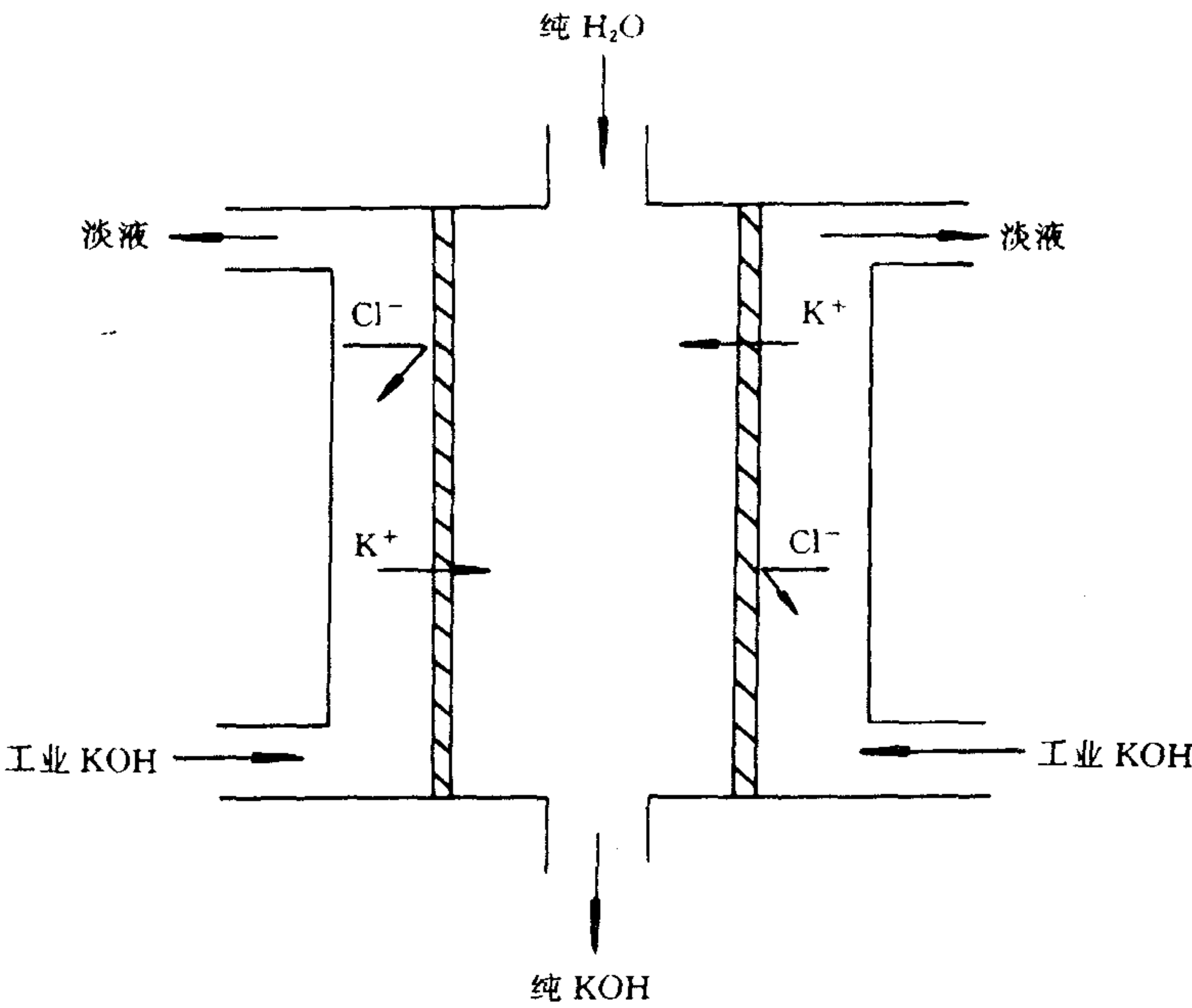


图 9-55 扩散渗析法制试剂 KOH 的装置示意图

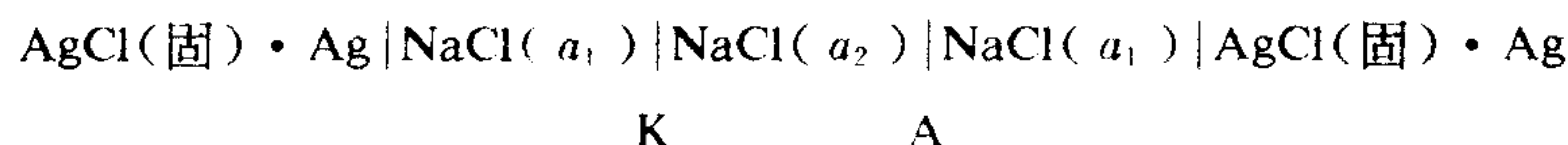
表 9-17 工业 KOH 经渗析后主要杂质含量对比(以 82%KOH 计)

杂 质	工 业 KOH	一次渗析 KOH	二次渗析 KOH
Cl^-	1%	0.02%—0.04%	0.001%—0.005%
Fe^{2+}	0.005%	0.001%	0.001%
SO_4^{2-}	0.1%	0.005%—0.001%	0.005%
PO_4^{3-}	0.03%	0.005%—0.001%	0.005%
SiO_2	0.02%	0.01%	<0.01%

第十节 其他方面的应用

一、渗析电池

如果在多层电渗析膜堆中,浓缩室内放入浓盐水(如海水),脱盐室放入淡水(如河水),把 Ag-AgCl 电极插入膜堆两侧的电极室,极液亦为浓盐水,便构成逆电渗析电池,简称渗析电池或浓差电池:

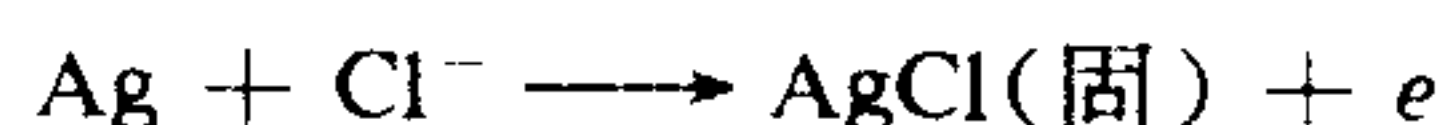


其中,K——阳离子交换膜;A——阴离子交换膜。

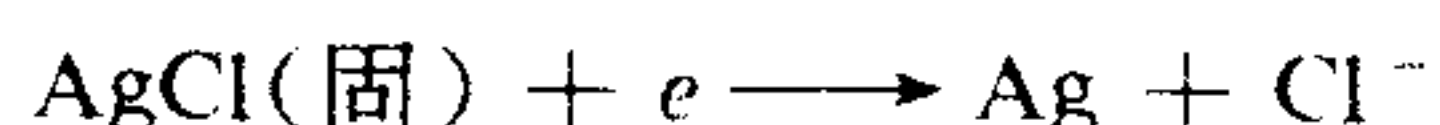
可见渗析电池的工作原理是,借助荷电膜的逆电渗析过程,使浓差能量(化学能)转换成电能。

以最简单的三室电池为例,其电极反应为

左极:



右极:



时间 t 后,若透过阳膜的 Na^+ 和 Cl^- 的摩尔数分别为 $J_+^{\text{K}}, J_-^{\text{K}}$,透过阴膜的 Na^+ 和 Cl^- 的摩尔数分别为 $J_+^{\text{A}}, J_-^{\text{A}}$,则电极间流过的电流为:

$$\frac{1}{F} \int i(t) dt = J_+^{\text{A}} - J_-^{\text{K}} = J_+^{\text{A}} - J_+^{\text{K}}$$

两端电极间的理论电位差为:

$$U = -2\tau \frac{RT}{F} \ln \frac{a_1}{a_2}$$

式中, a_1, a_2 分别为浓室和淡室内的电解质溶液的平均活度; τ 是阴、阳离子交换膜的迁移数之平均值。

渗析电池的研究较早。1952 年 Manecke 研究由三张离子交换膜组成的电池;Pattle 组装的离子交换膜电渗析膜堆曾得到 0.015W 的电力;松野等^[26-28]报道了一系列研究成果,主要的有:①电池的内阻主要存在于膜和淡室;②用银-氯化银电极溶液不会产生大的故障;③最高电流密度为 5A/m²。Weinstein 和 Leitz 用 30 对膜组装的电渗析膜堆进行了运转,单张膜有效面积为 232cm²,浓室浓度为 0.57mol/L,淡室浓度为 0.026mol/L,结果表明,每对膜最大功为 0.33W/m²。妹尾等^[29]用上述三室电池得到的实验结果是:当浓室的 NaCl 浓度为 3.5×10⁴mg/L,淡室 NaCl 浓度为 350mg/L 时,最大功为 22mW/m²;离子交换膜的迁移数接近于 1 时,电阻小的条件下功大;浓、淡室浓度比 100:1 时实测的电动势仅为理论值的一半。虽然这类电池目前还没有获得实际应用,但在海水和淡水资源丰富的地区,例如我国几条大江入海的地区,开发这种廉价的资源,具有很大意义。

二、燃料电池

随着新能源的开发利用,迄今已研制出了各种各样的燃料电池。其中以离子交换膜构成

的燃料电池,由于近年来在宇宙航行方面得到了成功的运用而受到人们的重视。

以氢型阳离子交换膜燃料电池为例,其原理如图 9-56 所表明的那样, H_2 气在阳极离子化时放出电子:



H^+ 迁移透过阳膜,与阴极的氧进行反应:

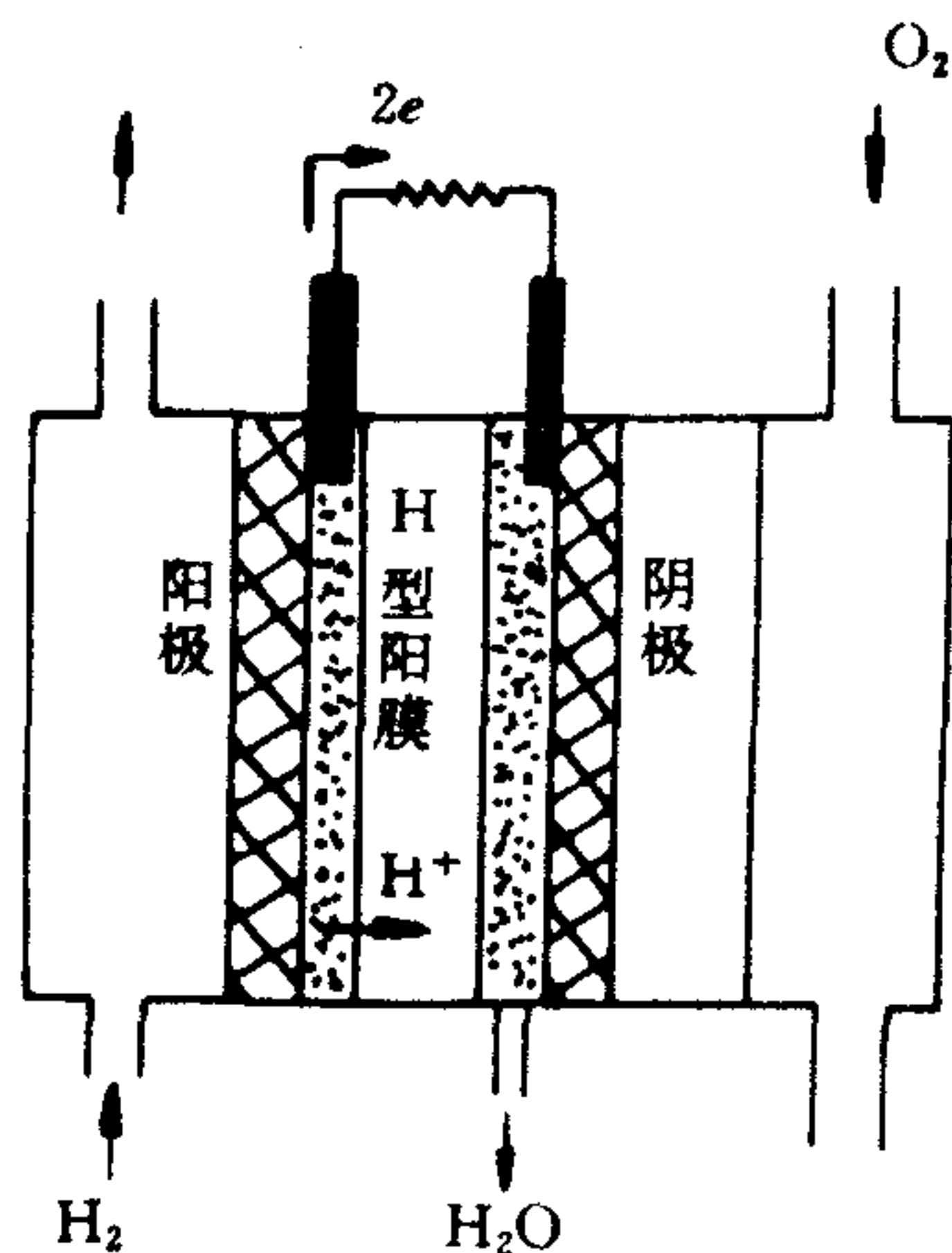
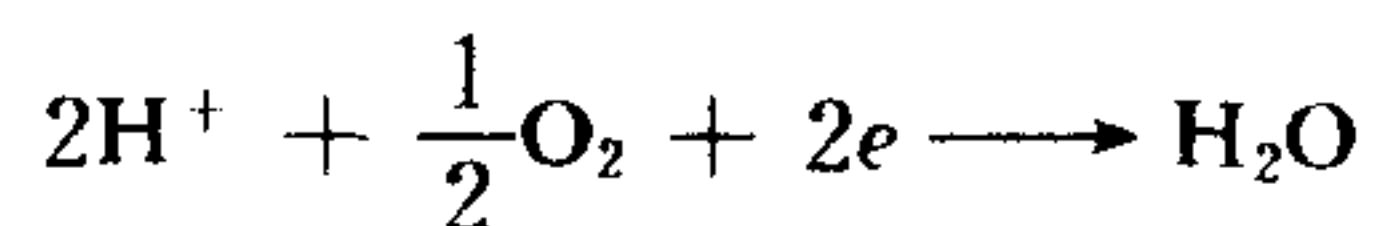


图 9-56 氢型阳离子交换膜燃料电池原理示意图

此时,电子在外电路流动产生电流,即氢和氧生成水的反应能转化为电能。在理论上每生成 1mol 水,在外电路得到的最大功 ΔW 为:

$$\Delta W = I^2 \cdot R \cdot t = E_r \cdot I \cdot t = zFE_r$$

式中: I ——电流(A);

R ——电阻(Ω);

t ——时间(s);

z ——原子价;

E_r ——放电电压(V)。

离子交换膜燃料电池构造简单,能在低温或失重的环境中工作,是很有前途的一种新能源。

在开发离子交换膜燃料电池的同时,利用膜电解制取高纯 H_2 和 O_2 的技术也得到了新的应用,如在半导体工业和气相色谱中作为高纯 H_2 的气源、医院中、小型供 O_2 设备等,此类产品国内已有生产。Nafion 离子交换膜在装置中起到固体电解质的作用,膜的两边镀上铂,压上铂网,引出导线,通电时在膜两侧分别产生 H_2 和 O_2 。工作时不需要加入电解质,只要补充水分即可。

三、冶金工业中应用

离子交换膜技术近年来在湿法冶金工业中受到了高度重视。湿法冶金的电解槽结构大

多相似(图9-57)采用帆布或化纤布作隔膜,要求能耐强酸或强碱(最高达 H_2SO_4 160—220

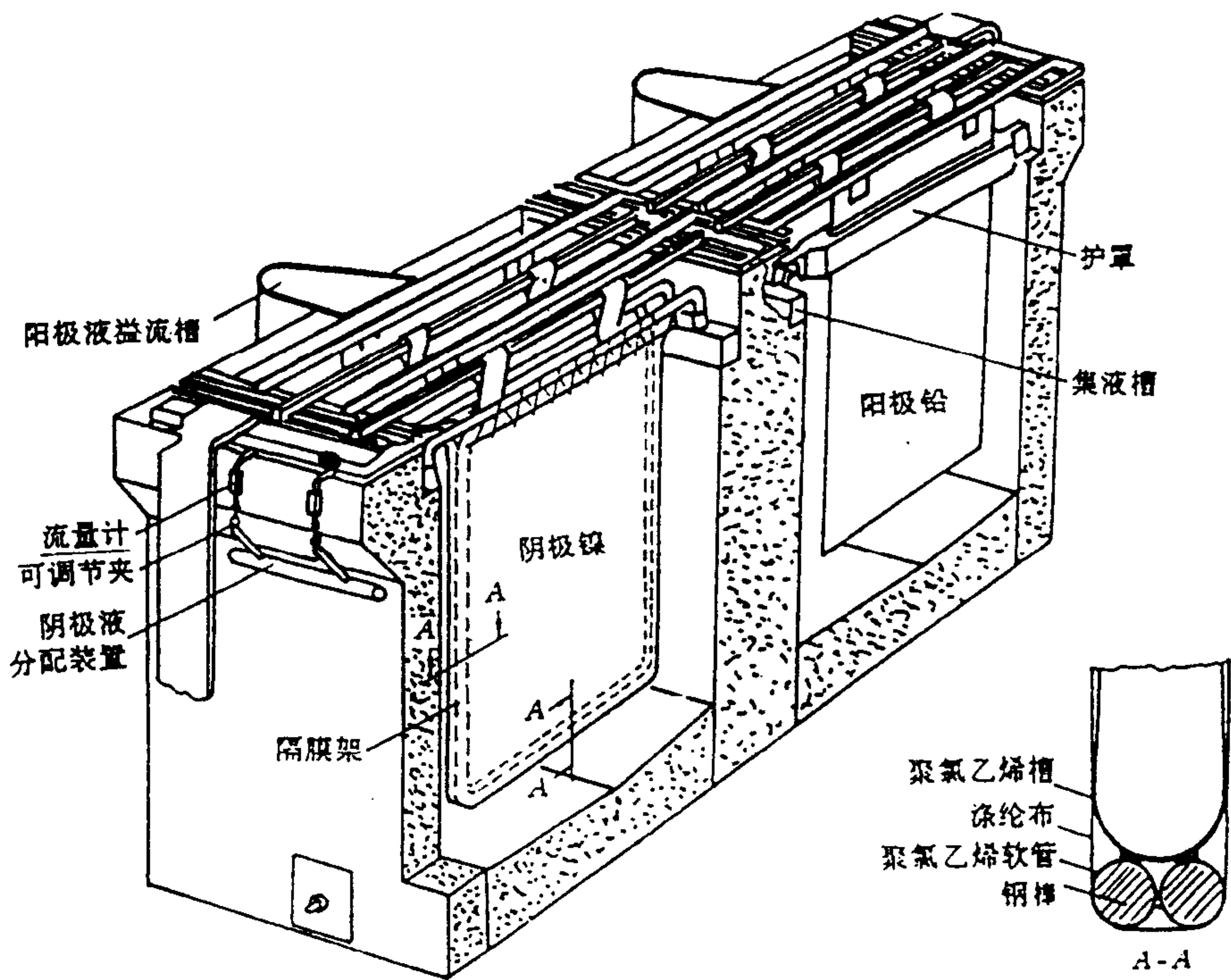


图 9-57 镍电解精炼的隔膜电解槽

g/L 或 NaOH 180—200g/L),有时使用温度高达 65°C ,有的电解过程温度较低。图 9-58 为隔膜槽的示意图。如用于镍的电解精炼,镍高铈阳极放在隔膜外,阴极放在隔膜内。阳极通电

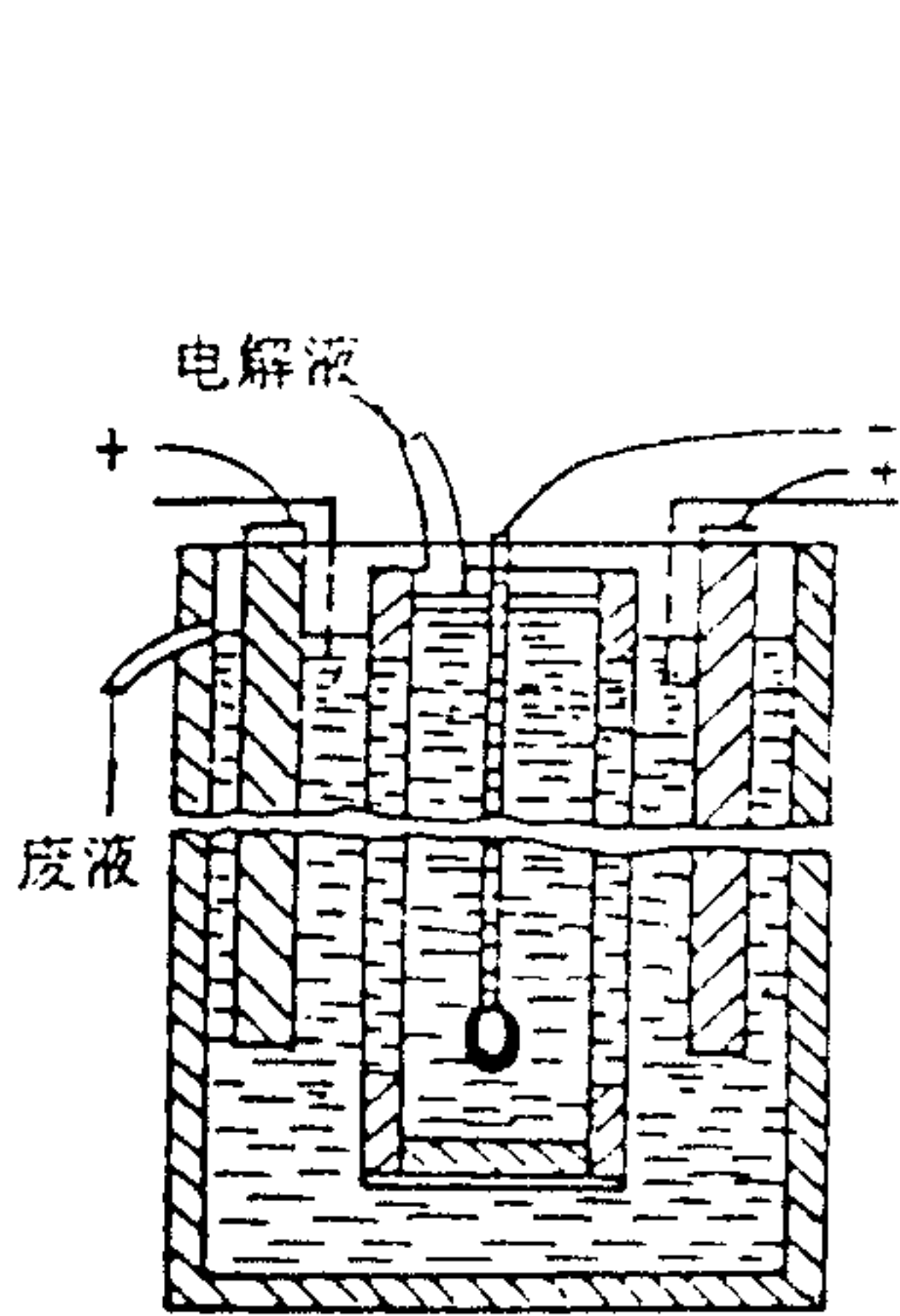


图 9-58 隔膜电解槽示意图

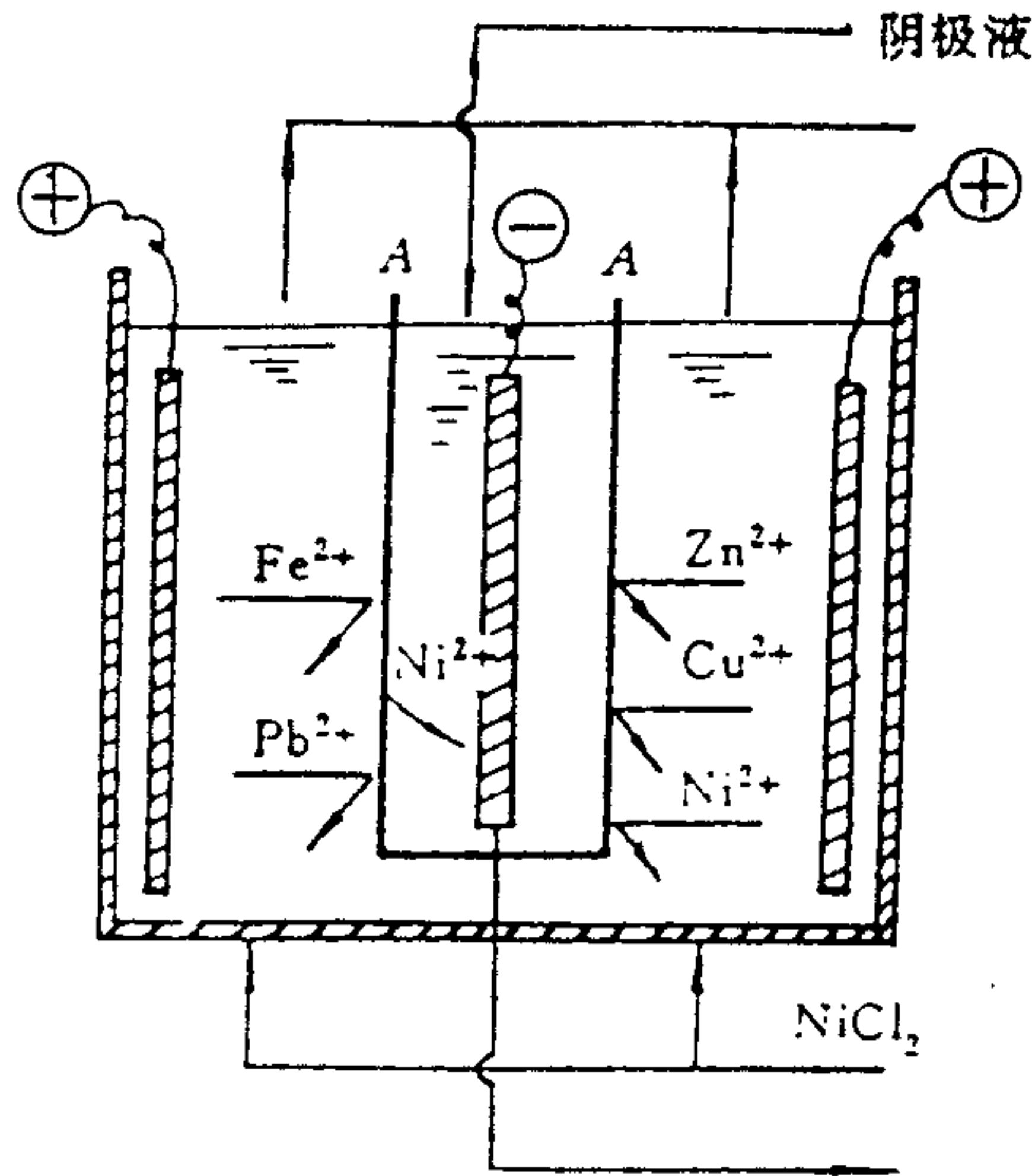


图 9-59 袋状阴膜电解槽示意图

A 阴膜; (+)阳极(镍板); (-)阴极(镍板)

时元素硫,贵金属和硒成阳极泥落于槽底,而钴、铜、铁、砷与镍一起溶于阳极液中,为了防止这些杂质金属离子在阴极析出,隔膜内的阴极液要高出阳极液面 2.5—3cm,溶液只能由阴

极流向阳极,阳极液不断从电解槽流出送去净化,除去铜、铁、钴等杂质后再注入隔膜内作阴极液。若用袋状阴离子隔膜代替帆布袋,因阴膜能阻挡阳极区的各种金属离子,将提高电²镍的纯度,同时降低阴极液的循环量(图 9-59)。类似装置还可用于高纯锡的制备,杂铜除杂,银的提炼等等。

从金属多硫化物离子还原电解制备镁、汞,则要求用袋状膜(如帆布,素烧陶瓷)套住阳极,可防止阴极液中硫化物迁向阳极发生氧化反应,阳极袋内装有 NaOH 250—300g/L。不用隔膜的电解效率只有 50%—55%,用了帆布袋电流效率 80%—85%,若用阳离子隔膜电流效率达 90%以上。类似方法可进行汞的电解制备,国内有人用 P102 耐碱阳离子交换膜代替帆布袋作实验,阴离子 Hg_2S^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 等不能通过阳膜。阳极液为 NaOH 180—200g/L,常温电解,汞的质量比帆布膜法制得的好,可直接作为商品出售,不需进行再处理。湿法炼汞与火法相比无大气污染,公害少。

如能制得袋状耐酸的阴膜或耐碱的阳膜。且在 60℃ 时可连续工作几个月以代替帆布袋或化纤布袋,这将使电解的电流效率和产品的质量都得到很大的提高,它在冶金工业中有广阔的应用前景。

第十一节 液膜电渗析

我们上面所讨论的是以固态离子交换膜为选择性透过膜的电渗析过程。在实际上,作为选择性透过膜的形态也可以是液态膜。如果电渗析膜堆中的固态离子交换膜用具有相同功能的液态膜来代替,就可构成所谓液膜电渗析。

液膜电渗析技术利用萃取剂作为液膜,结合电渗析过程,有可能具有比萃取、液膜或离子交换膜电渗析更高的分离效率,因而在浓缩提取贵重金属、稀有金属等方面有很大的应用前途。而目前还处于实验室探索阶段,主要应用研究实例作如下介绍^[30]。

一、液膜电渗析提钼

前苏联学者采用五室电渗析装置进行提钼实验,如图 9-60 所示。液体阴离子交换剂采用 5% 的三正辛胺溶于异戊醇的溶液,阳离子交换剂采用纯的二壬基萘磺酸钠溶于辛酸的溶液,将它们分别包封固定于两片玻璃纸之间形成四张 2mm 厚的液体离子交换膜。极室 I 和 V 则充以 1N H_2SO_4 溶液。中间室 III 充入 OsSO_4 的混合水溶液。在温度 20℃,电流密度 15mA/cm² 条件下电渗析。发现在酸性介质中,中间室 III 中钼含量下降而 II 室中得到含钼的水溶液。

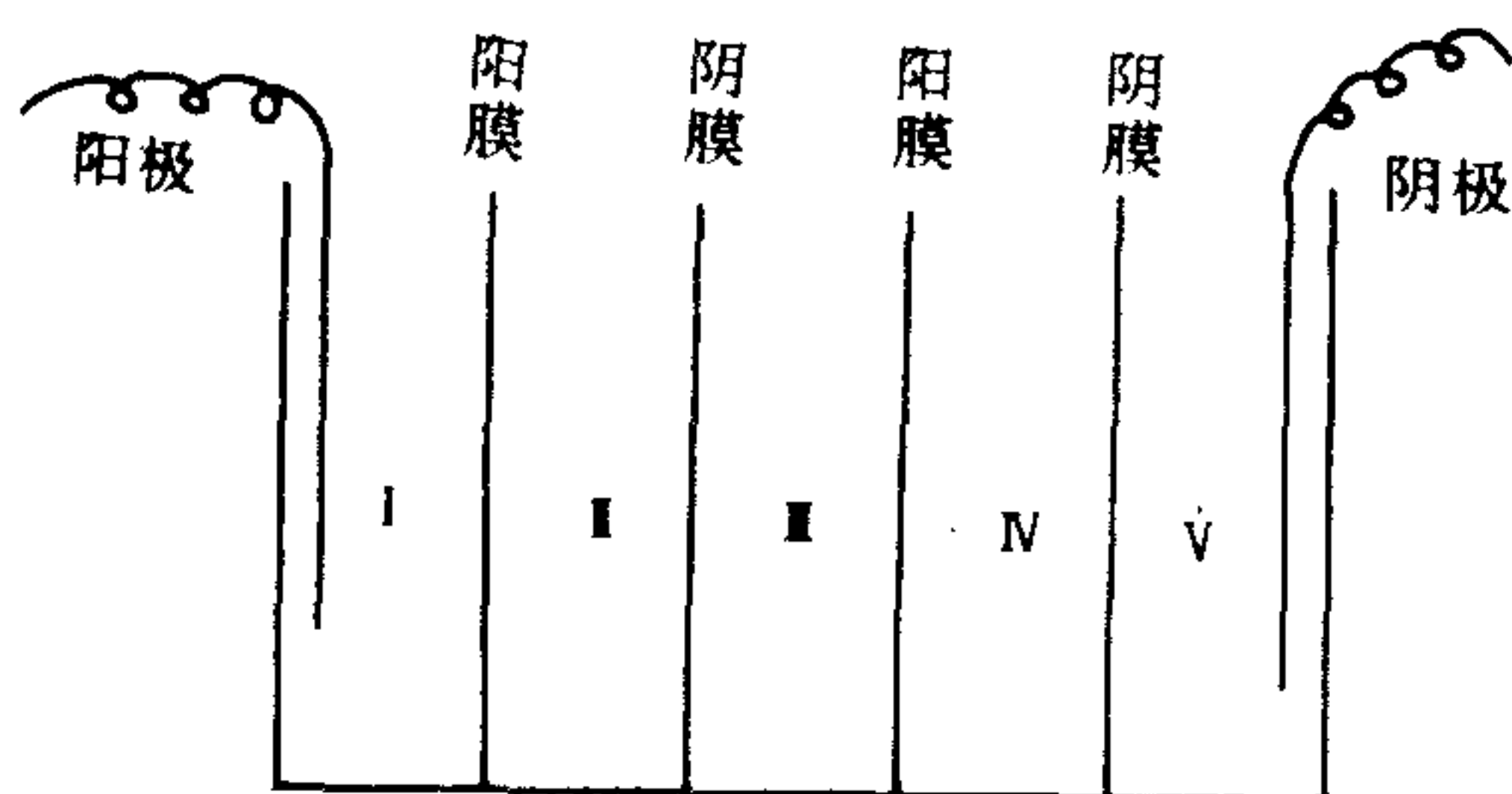


图 9-60 提取钼的五室液膜电渗析装置

二、制取高纯度的铼酸铵

采用液膜电渗析可以一步法合成高纯度的铼酸铵(NH_4ReO_4)。实验装置如图 9-61 所示。采用含有 0.03%—1% 的缩硫醛唑啉戊、乙或庚醇溶液作为液体离子交换阴膜。阴极区放入含 KReO_4 的水溶液,阳极区放入含 NH_4OH 的水溶液。通电后,在阴极溶液中得到高纯 NH_4ReO_4 。

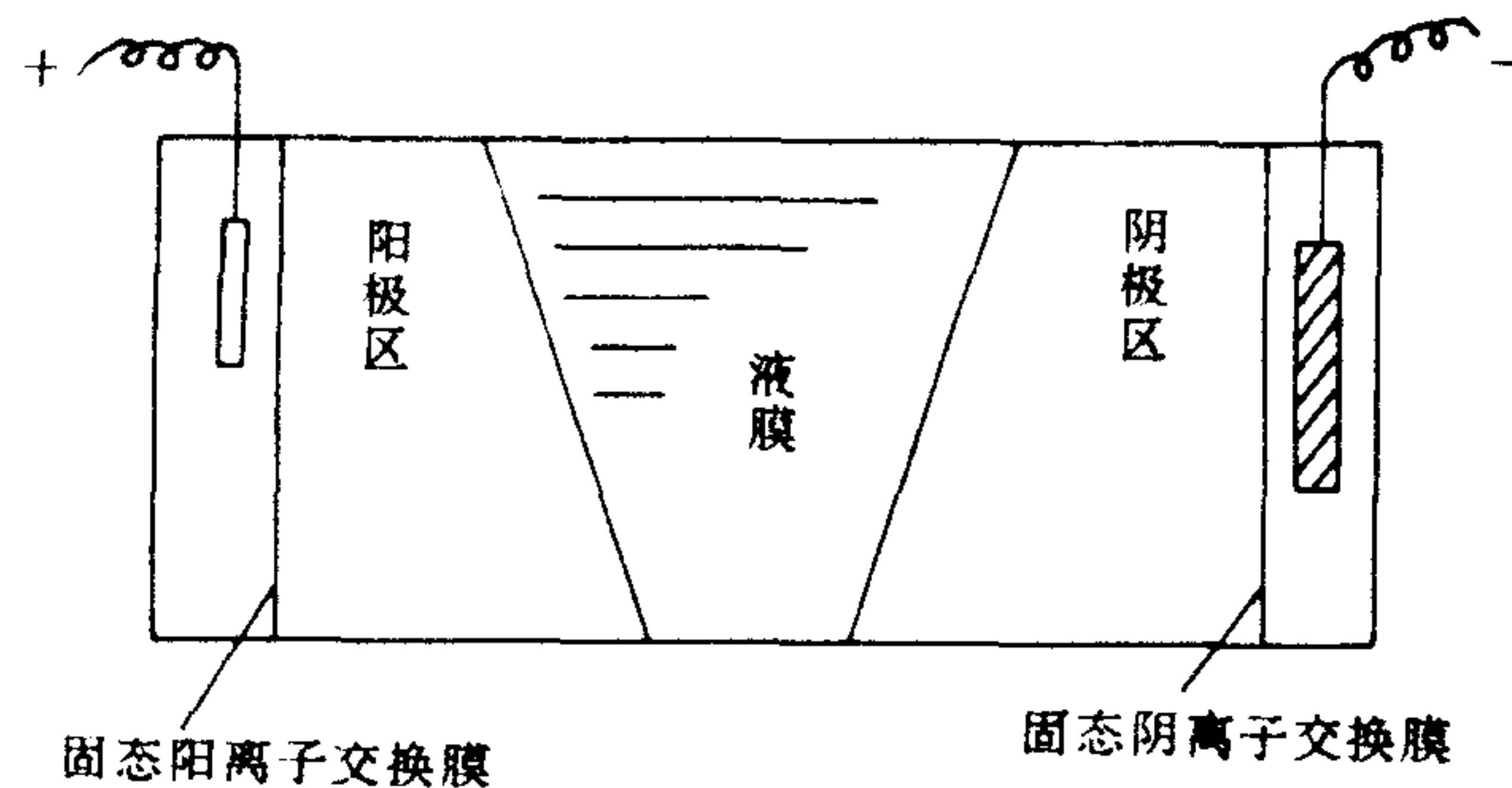


图 9-61 制取高纯度 NH_4ReO_4 的液膜电渗析装置

此外,近年来还有采用液膜电渗析进行脱盐研究的报道。随着膜科学技术的飞跃发展,可以相信,液膜电渗析作为电渗析技术和液膜技术的交叉学科必然会得到广阔的发展和应用。

参 考 文 献

- [1] 渡部忠行、广井 功、畦地昭二、田中良修、藤本好惠,1980,かん水采取(采かん)工程,日本海水学会志,34(2): 83。
- [2] ibid,1980,かん水采取(采かん)工程,34(2):84。
- [3] ibid,1980,かん水采取(采かん)工程,34(2):85。
- [4] ibid,1980,かん水采取(采かん)工程,34(2):86。
- [5] 村上正祥、藤原 滋,1980,イオン交換膜電気透析法による制塩の現状と将来,日本海水学会志,34(2):52。
- [6] 渡部忠行、广井 功、畦地昭二、田中良修、藤本好惠,1980,かん水采取(采かん)工程,日本海水学会志,34(2): 62。
- [7] 糸井 滋,1986,イオン交換膜の工業应用,アイオニクス株式会社,124—132。
- [8] Xue Deming, Song Dezheng and Liu Xiaoying, 1987, The treatment of cupric chloride solution after the etching process by ion exchange membrane electrodialysis, *Desalination*, 62:251—257。
- [9] 薛德明等,1988,用电渗析和离子交换相结合的方法处理印制电路板氯化铜废水,环境科学学报,8(1):116—120。
- [10] 宋德政等,1987,电渗析-离子交换法处理含铜废水装置的设计和运行,水处理技术,13(5):292—297。
- [11] 安积敬嗣、米田昭夫,1977,イオン交換膜を用いる塩化第二銅溶液の電気透析,姫路工业大学研究报告,30A: 17—21。
- [12] 薛德明等,1984,电渗析法处理含锌废水试验,水处理技术,10(1):44—50。
- [13] 岩井雅義、田原战太郎,1978,電気透析による酸洗废水の再利用,工业用水,239:90—93。

- [14] 福地唯次郎, 1978, 电气透析による下水、排水の再利用, 工业用水, 239: 94-97。
- [15] 平岡康伸, 1988, 乳业における电气透析法的应用, 日本海水学会志, 42(4): 169-181。
- [16] 富田 寺、田村古隆、清田辉彦, (日本海水学会电气透析研究会编), 1986, イオソ交換膜の工业的应用, アイオニクス株式会社, 124-132。
- [17] 平岡康伸, (日本海水学会电气透析研究会编), 1986, イオソ交換膜の工业的应用, アイオニクス株式会社, 147-158。
- [18] 范 晓、张燕霞, 1985, 海藻化学和海藻工业资料汇编(1950-1984), 农牧渔业部中国水产联合总公司, 中国科学院海洋研究所, 184-210。
- [19] Xue Deming et al., 1990, Proceedings of sino-Japanese Symposium on ion exchange & adsorption & electrodialysis, sponsored by desalination and water re-use society China, 229-233。
- [20] 钟学文等, 1977, 电渗析在味精生产中的应用, 电渗析技术资料选编, 中国建筑工业出版社, 323-330。
- [21] 李基森等, 1977, 离子交换膜及其应用, 科学出版社, 231-232。
- [22] Takeo Yamabe et al., 1960, Transport behavior of some inorganic cation across ion-change membranes, Preferential impermeability of barium ions across sulfonic acid membrane, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 33(12): 1740。
- [23] Manabu Seno and Takeo Yamabe, 1960, On the pH dependance of transport behavior of weak acids and weak bases across ion-exchange membrane, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 34(11): 1741-1742。
- [24] 邹逸群、候志咏, 1983, 一价离子选择透过性膜的研究, 水处理技术, 9(4): 13-16。
- [25] 江阴化工一厂, 1977, F101 阳离子交换膜在过氧化氢生产中的应用, 电渗析技术资料选编, 中国建筑工业出版社, 262-267。
- [26] G. Manecke 1952, *Z. Phys. Chem*, 201: 1。
- [27] R. E. Pattle, 1954, *Nature* (London), 174: 660。
- [28] 松野武雄、尾上秀夫, 1965, 电气化学, 33: 883。
- [29] 妹尾 学、岩元和敏、大矢晴彦、小野田真穗, 1980, 日本海水学会志, 34(4): 245-248。
- [30] 张瑞华, 1984, 液膜分离技术, 江西人民出版社, 310-317。

附表 1 部分国产离子交换膜的性能

膜名称	牌号	厚度 (mm)	含水量 (%)	交换容量 meq/g(干)	面电阻 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	选择透 过性 (%)	化学 稳定性	爆破 强度 (MPa)	主要用途
苯乙烯异 相膜	3361(阳)	0.4	35-50	≥ 2.0	≤ 12	≥ 92	一般	>0.3	咸水脱盐,一般化工分 离,中等酸、碱性废水 处理
	3362(阴)	0.5	35-45	≥ 1.8	≤ 13	≥ 90			
聚氯乙烯半 均相膜	KM(阳)	0.25	35-45	1.3-1.8	<15	≥ 90	一般	>0.1	通用电渗析水处理,一 般化工分离、提纯,一 般酸、碱废水处理
	AM(阴)	0.45	25-35						
聚砒型均相 阴膜	S203	0.2-0.3	20-35	1.1-1.5	<8	>90	耐酸性 很好	>0.5	渗析法回收废酸
过氯乙烯均 相阴膜	M813-4	0.2-0.3	43	1.49	<15		耐酸 性好	≥ 0.3	渗析法回收废酸
	M813-6		53	1.80	<3				
聚苯醚均相 阳膜	P102	0.2-0.4	28-35	1.5-1.8	<10	98	耐碱 耐温	≥ 0.6	电解隔膜
涂浆法过氯 乙烯阳膜	DS-S02	0.12- 0.15	25-30	1.1-1.8	3-6	>94	较好	≥ 0.3	淡化,浓缩,化工分离、 提纯
乙丙橡胶均 相阳、阴膜	KM	0.45	33-34	2.5-3.0	5-6	96	较好	≥ 0.5	脱盐,化工过程、 废水处理
	AM	0.50	26	2.5-2.6	13	83			
四氟乙烯均 相阳、阴膜	F46	0.15- 0.25	25-30	1-2	<20	98	极好	≥ 0.5	废水处理,化工提取 电池隔膜

附表 2 国产电渗析器规格和性能

1. DSA 型电渗析器规格和性能

性能规格	DSAⅠ			DSAⅡ			
	1×1/250	2×2/500	3×3/750	1×1/200	2×2/400	3×3/600	4×4/800
隔板尺寸(mm)	800×1600×0.9			400×1600×0.9			
离子交换膜	异相阳、阴离子交换膜			异相阳、阴离子交换膜			
电极材料*	钛涂钉(石墨、不锈钢)			钛涂钉(石墨、不锈钢)			
组装膜对数(对)	250	500	750	200	400	600	800
组装形式	一级一段	二级二段 (2台)	三级三段 (3台)	一级一段	二级二段 (2台)	三级三段 (3台)	四级四段 (4台)
产水量**(m ³ /h)	35	35	35	13.2	13.2	13.2	13.2
脱盐率**(%)	≥50	≥70	≥80	≥50	≥75	87.5	93.75
工作压力(kPa)	<50	<120	<180	<50	<75	<150	<200
外型尺寸(mm)	2550×1370×1100			2300×1010×520			
安装形式	立式	立式	立式	立式	立式	立式	立式
本体重量(t)	2	2×2	2×3	1	1×2	1×3	1×4
标准图号	91S430(一)			91S430(二)			

2. DSB 型电渗析器规格和性能

性能规格	DSBⅡ		DSBⅣ			
	1×1/200	2×2/300	1×1/200	2×2/300	2×4/300	3×6/300
隔板尺寸(mm)	400×1600×0.5		400×800×0.5			
离子交换膜	异相阳、阴离子交换膜		异相阳、阴离子交换膜			
电极材料*	不锈钢(石墨、钛涂钉)		不锈钢(石墨、钛涂钉)			
组装膜对数(对)	200	300	200	300	300	300
组装形式	一级一段	二级二段	一级一段	二级二段	二级四段	三级六段
产水量**(m ³ /h)	8.0	6.0	8.0	6.0	3.0	1.5—2.0
脱盐率**(%)	≥75	≥85	≥50	≥70—75	≥80—85	90—95
工作压力(kPa)	<100	<250	<50	<100	<200	<250
外型尺寸(mm)	600×1800 ×800	600×1800 ×800	600×1000 ×80	600×1000 ×1000	600×1000 ×1000	600×1000 ×1000
安装形式	立式	立式	立式	立式	立式	立式
本体重量(t)	0.56	0.63	0.28	0.35	0.35	0.38
标准图号	91S430(三)		91S430(四)			

3. DSC 型电渗析器规格和性能

性能规格	DSCI			DSCIV		
	1×1/100	2×2/300	4×4/300	1×1/100	2×2/200	3×3/240
隔板尺寸(mm)	800×1600×1.0			400×805×1.0		
离子交换膜	异相阳、阴离子交换膜			异相阳、阴离子交换膜		
电极材料*	石墨(不锈钢、钛涂钉)			石墨(不锈钢、钛涂钉)		
组装膜对数(对)	100	300	300	100	200	240
组装形式	一级一段	二级二段	四级四段	一级一段	二级二段	三级三段
产水量**(m³/h)	25--28	30--40	18--22	1.8--2.0	1.5--2.0	1.4--1.8
脱盐率** (%)	28--32	45--55	75--80	50--55	70--80	85--90
工作压力(kPa)	80	120	200	120	160	200
外型尺寸(mm)	940×960×2150	1550×960×2150	1600×960×2150	960×620×900	960×620×1210	960×620×1350
安装形式	立式	立式	立式	卧式	卧式	卧式
本体重量(t)	1.1	2.3	2.5	0.2	0.3	0.4
标准图号	91S430(五)			91S430(六)		

4. 各种型号电渗析器隔板设计参数

型号		DSAI	DSAI	DSBII	DSBIV	DSCI	DSCIV
平面尺寸(mm)		800×1600	400×1600	400×1600	400×800	800×1600	400×800
厚度(mm)		0.9	0.9	0.5	0.5	1.0	1.0
浓、淡水孔	个数	16	8	8	8		
	尺寸(mm)	28×50	28×50	28×50	28×50		
布水槽型式		网式(启开式)	网式(启开式)	启开式(网式)	启开式(网式)		启开式
隔板形式		网式无回路	网式无回路	网式无回路	网式无回路	冲槽式无回路	冲槽式有回路
流水道宽×长(mm)		740×1364	350×1400	350×1400	350×60		6条 56×707.5
隔网		双层编织网	双层编织网	单层编织网	单层编织网	无网	无网
密封尺寸(mm)	长边	30	25	25	25		22
	短边	30	20	20	20		
	孔间距	18	18	18	18		
有效膜面积(%)		78.9	76.6	76.6	65.6		

* 不锈钢电极只允许用在极水中氯离子浓度不高于 100mg/L 的情况下；

** 前面三个分表中电渗析脱盐率和产水量的数据是指在 2000mg/L NaCl 溶液中, 25℃ 下测定的数据。

附表 3 我国生活饮用水标准(GB5740-85)

项 目	标 准
1. 感官性状和一般化学指标	
(1)色度	不超过 15 度,并不得呈现其他异色
(2)浊度	不超过 3 度,特殊情况不超过 5 度
(3)嗅和味	不得有异嗅、异味
(4)肉眼可见物	不得含有
(5)pH 值	6.5---8.5
(6)总硬度(以 CaCO_3 计)	450mg/L
(7)铁	0.3mg/L
(8)锰	0.1mg/L
(9)铜	1.0mg/L
(10)锌	1.0mg/L
(11)挥发酚类(以苯酚计)	0.002mg/L
(12)阴离子合成洗涤剂	0.3mg/L
(13)硫酸盐	250mg/L
(14)氯化物	250mg/L
(15)溶解性总固体	1000mg/L
2. 毒理学指标	
(16)氟化物	1.0mg/L
(17)氰化物	0.03mg/L
(18)砷	0.05mg/L
(19)硒	0.01mg/L
(20)汞	0.001mg/L
(21)镉	0.01mg/L
(22)铬(六价)	0.05mg/L
(23)铅	0.05mg/L
(24)银	0.05mg/L
(25)硝酸盐(以氮计)	20mg/L
(26)氨仿	60 μg /L
(27)四氯化碳	3 μg /L
(28)苯并[a]芘	0.01 μg /L
(29)滴滴涕	1 μg /L
(30)六六六	5 μg /L
3. 细菌学指标	
(31)细菌总数	100 个/L
(32)总大肠菌群	3 个/L
(33)游离性余氯	在接触 30min 后应不低于 0.3mg/L,集中式给水, 应符合上述要求外,管网末梢水不应低于 0.05mg/L
4. 放射性指标	
(34)总 α 放射性	0.1Bq/L
(35)总 β 放射性	1Bq/L

附表 4 世界卫生组织饮用水水质标准(1982)

1. 细菌学质量

类 别	粪便大肠菌 (个/100ml)	大肠菌群(个/100ml)
管道给水		
(1)处理后进入配水系统的水	0	0
(2)未经处理而进入配水系统的水	0	任一水样,0;任意两个连续水样,0;全年水样的98%,0
(3)配水系统中的水	0	任一水样,0;任意两个连续水样,0;全年水样的95%,0
无管道的给水		
(1)瓶装饮用水	0	10
(2)紧急供应的饮用水	0	0

2. 无 机 物

项 目	数值(mg/L)	项 目	数值(mg/L)
砷	0.05	氟化物	1.5
镉	0.005	铅	0.05
铬	0.05	汞	0.001
氰化物	0.1	硝酸盐(以N计)	10
		硒	0.01

3. 有 机 物

项 目	数值(μg/L)	项 目	数值(μg/L)
苯	10	氯仿	30
四氯化碳	3(暂定值)	艾氏剂-狄氏剂	0.03
1,2-二氯乙烷	10	氯丹	0.3
1,1-二氯乙烯	0.3	2,4-D	100
四氯乙烯	10(暂定值)	DDT	1.0
三氯乙烯	30(暂定值)	七氯和七氯环氧化物	0.1
五氯酚	10	六氯苯	0.01
2,4,6-三氯酚	10(嗅觉阈浓度 0.1μg/L)	林丹	3.0
苯并[a]芘	0.01	甲氧 DDT	30.0

4. 放射性物质

项 目	数 值(Bq/L)
总γ放射性	0.1
总β放射性	1.0

5. 感官性质

项 目	数值(mg/L)	项 目	数值(mg/L)
铝	0.2	硫酸盐	400
氯化物	250	总溶解固体	1 000
铜	1.0	锌	5.0
硬度(以 CaCO ₃ 计)	500	色度	15 真色单位
铁	0.3	嗅和味	不使多数消费者厌恶
锰	0.1	浑浊度	5 度,最好小于 1 度
钠	200		

附表 5 欧洲共同体委员会暂定饮用水标准(1975)

1. 感官指标

项 目	表示法	GL*	最大允许浓度	最小要求浓度	注 释
颜 色	铂钴值(mg/L)	5	20		可用 EMAC
混浊度	SiO ₂ 度(mg/L)	5	10		
		0.1*	0.3*		
		6**	2**		
嗅	稀释比	0	2(12℃) 3(25℃)		与味觉试验有关
味	稀释比	0	2(12℃) 3(25℃)		与嗅觉试验有关
温度	℃	12	25		可用 EMAC

2. 物理化学指标

项 目	表 示 法	GL*	最大允许浓度	最小要求浓度	注 释
pH		6.5—8.5	9.5	6.00	pH _{Si} =0(饱和指数)
电导率	μs/cm	400	1250		用 EMAC 相应电阻率值 为:2 500—800Ω·cm
总盐量	干固残渣(mg/L)		1500		用 EMAC
总硬度	比重计单位	35		10	
钙	Ca(mg/L)	100		10	
镁	Mg(mg/L)	30	50	5	
钠	Na(mg/L)	≤20	100		用 EMAC
钾	K(mg/L)	≤10	12		用 EMAC
铝	Al(mg/L)		0.05		用 EMAC
碱度	HCO ₃ ⁻ (mg/L)	30			
硫酸盐	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	5	250		用 EMAC
氯化物	Cl ⁻ (mg/L)	5	200		用 EMAC
硝酸盐	NO ₃ ⁻ (mg/L)		50	瓶装水及婴儿 饮用<15mg/L	用 EMAC
亚硝酸盐	NO ₂ ⁻ (mg/L)		0.1		
氨	NH ₄ ⁺ (mg/L)	0.05	0.5		
用凯氏法测得氮	N(mg/L)(不包括 NO ₂ ⁻ 和 NO ₃ ⁻ 的 N)	0.05	0.5		
硅酸	SiO ₂ (mg/L)				允许比天然值高 5mg/L
氯仿抽提物	干固残渣(mg/L)	0.1			

(续附表 5:2. 物理化学指标)

项 目	表 示 法	GL*	最大允许浓度	最小要求浓度	注 释
镍	Ni($\mu\text{g/L}$)	5	50		经 16h 接触后水龙头口为 2000($\mu\text{g/L}$)
磷	P($\mu\text{g/L}$)	300	2000		
铅	Pb($\mu\text{g/L}$)		50		
硫化氢	S ²⁻ ($\mu\text{g/L}$)		不得检出		
锑	Sb($\mu\text{g/L}$)		10		
硒	Se($\mu\text{g/L}$)		10		
锌	Zn($\mu\text{g/L}$)		100 2000		
矿物油	残渣($\mu\text{g/L}$)		10		
多环芳香烃	残渣($\mu\text{g/L}$)		0.2		
酚指数	C ₆ H ₅ OH($\mu\text{g/L}$)		0.5		
阴离子洗涤剂			100		
农药及其衍生物	($\mu\text{g/L}$)				农药和衍生物是指: 杀虫剂: 长效有机氯化物、 有机磷化合物、 氨基甲酸酯 除莠剂 杀菌剂
总量			0.5		
分量			0.1		
其他有机氯化物			1.0		

3. 有机物指标

项 目	表 示 法	GL*	最大允许浓度	最小要求浓度	注 释
溶解氧	O ₂ (mg/L)	5			在加热的酸性介质中用 EMAC 测定 对一般情况下, 结果增高的某些原因 必须调查
耗氧量	O ₂ (mg/L) (KMnO ₄)	1	5		
BOD ₅	O ₂ (mg/L)	原始溶解氧含量 50%			
TOC	C(mg/L)				

4. 有毒有害物指标

项目	表示法	GL*	最大允许浓度	最小要求浓度	注 释
银	Ag($\mu\text{g/L}$)		10		用 EMAC
砷	As($\mu\text{g/L}$)		50		
钡	Ba($\mu\text{g/L}$)		100		
镉	Cd($\mu\text{g/L}$)		5		
氰化物	CN ⁻ ($\mu\text{g/L}$)		50		
总铬	Cr($\mu\text{g/L}$)		50		用 EMAC, 16h 接触后, 水龙头口为 1500 $\mu\text{g/L}$
铜	Cu($\mu\text{g/L}$)		50 1 500		
氟	F($\mu\text{g/L}$)		700—1500		
铁	Fe($\mu\text{g/L}$)	100	300		最大允许浓度, 随地区平均温度而异 用 EMAC
汞	Hg($\mu\text{g/L}$)		1		用 EMAC
锰	Mn($\mu\text{g/L}$)	20	50		

5. 微生物指标

项 目	主 要 的	次 要 的	每毫升 样品中 的个数	最大允许浓度				注 释
				自来水		地表水 消毒	处理过的水 未消毒	
				未消毒	消毒			
大肠杆菌总数	+		100	5 ⁽³⁾	0	0	0 ⁽¹⁾	(1)水龙头口
粪便大肠杆菌	+		100	0	0	0	0 ⁽¹⁾	(2)集水点
粪便链球菌	+		100	0	0	0	0 ⁽¹⁾	(3)分析样品足够,分 析结果 95%有一致 性的情况下
计数总数 { 37℃ 22℃ 37℃ 22℃	+		1	10	--	--	10 ⁽²⁾	(4)每一种噬菌体类型
	+		1	100	--	--	100 ⁽²⁾	(5)定性测定结果
		+	1	—	0	0	—	
		+	1	—	20	20	—	
梭菌属(亚硫酸盐还原菌)	+		20	2	2	2	0 ⁽¹⁾	
沙门氏菌	+		5000	0	0	0	0 ⁽¹⁾	
致病的葡萄球菌	+		100	0	0	0	0 ⁽¹⁾	
粪便中的噬菌体	+		100	0 ⁽⁴⁾	0	0	0 ⁽¹⁾	
肠道致病病毒	+		10 000	0	0	0	0 ⁽¹⁾	
原生动物	+		—	不得检出 ⁽⁵⁾	不得检出	不得检出	不得检出 ⁽¹⁾	
微生物	+			不得检出 ⁽⁵⁾				

* GL,指参考标准;
* * 某些情况下可用透明度试验代替,用 Secchi 盘读数(单位:m)。

附表 6 难溶物质在室温下的溶解度和溶度积

物质的化学式	溶 解 度		溶 度 积
	(g/L)	(mol/L)	
KHC ₄ H ₄ O ₆	3.2	1.7×10^{-2}	$[K^+] \cdot [HC_4H_4O_6^-] = 3 \times 10^{-4}$
Mg(OH) ₂	6.4×10^{-3}	1.1×10^{-4}	$[Mg^{2+}] \cdot [OH^-]^2 = 5 \times 10^{-12}$
MgNH ₄ PO ₄	8.6×10^{-3}	6.3×10^{-5}	$[Mg^{2+}] \cdot [NH_4^+] \cdot [PO_4^{3-}] = 2.5 \times 10^{-13}$
BaCO ₃	1.76×10^{-2}	8.9×10^{-5}	$[Ba^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}] = 8 \times 10^{-9}$
BaC ₂ O ₄	9.0×10^{-3}	4.0×10^{-4}	$[Ba^{2+}] \cdot [C_2O_4^{2-}] = 1.6 \times 10^{-7}$
BaCrO ₄	3.9×10^{-3}	1.55×10^{-5}	$[Ba^{2+}] \cdot [CrO_4^{2-}] = 2.4 \times 10^{-10}$
BaSO ₄	2.5×10^{-3}	1.05×10^{-5}	$[Ba^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = 1.1 \times 10^{-10}$
SrSO ₄	9.7×10^{-2}	5.3×10^{-4}	$[Sr^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = 2.8 \times 10^{-7}$
SrC ₂ O ₄	4.2×10^{-2}	2.37×10^{-4}	$[Sr^{2+}] \cdot [C_2O_4^{2-}] = 5.6 \times 10^{-8}$
SrCO ₃	5.9×10^{-3}	4.0×10^{-5}	$[Sr^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}] = 1.6 \times 10^{-9}$
CaSO ₄	2.08	7.8×10^{-3}	$[Ca^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = 6.1 \times 10^{-5}$
CaCO ₃	6.9×10^{-3}	6.9×10^{-5}	$[Ca^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}] = 4.8 \times 10^{-9}$
CaC ₂ O ₄	6.5×10^{-3}	5.07×10^{-5}	$[Ca^{2+}] \cdot [C_2O_4^{2-}] = 2.57 \times 10^{-9}$
Fe(OH) ₂	4.4×10^{-4}	4.9×10^{-6}	$[Fe^{2+}] \cdot [OH^-]^2 = 4.8 \times 10^{-16}$
Fe(OH) ₃	2.0×10^{-8}	1.9×10^{-10}	$[Fe^{3+}] \cdot [OH^-]^3 = 3.8 \times 10^{-38}$
FeS	5.4×10^{-8}	6.1×10^{-10}	$[Fe^{2+}] \cdot [S^{2-}] = 3.7 \times 10^{-19}$
Mn(OH) ₂	1.9×10^{-3}	2.14×10^{-5}	$[Mn^{2+}] \cdot [OH^-]^2 = 4.0 \times 10^{-14}$
MnS	3.2×10^{-6}	3.7×10^{-8}	$[Mn^{2+}] \cdot [S^{2-}] = 1.4 \times 10^{-15}$
Zn(OH) ₂	1.4×10^{-4}	1.4×10^{-6}	$[Zn^{2+}] \cdot [OH^-]^2 = 1.0 \times 10^{-17}$
ZnS	3.4×10^{-10}	3.5×10^{-12}	$[Zn^{2+}] \cdot [S^{2-}] = 1.2 \times 10^{-23}$
NiS	1.1×10^{-10}	1.2×10^{-12}	$[Ni^{2+}] \cdot [S^{2-}] = 1.4 \times 10^{-24}$
AgCl	1.8×10^{-3}	1.25×10^{-5}	$[Ag^+] \cdot [Cl^-] = 1.56 \times 10^{-10}$
AgBr	1.7×10^{-4}	8.8×10^{-7}	$[Ag^+] \cdot [Br^-] = 7.7 \times 10^{-13}$
AgI	2.8×10^{-6}	1.2×10^{-8}	$[Ag^+] \cdot [I^-] = 1.5 \times 10^{-16}$
AgCNS	1.8×10^{-4}	1.1×10^{-6}	$[Ag^+] \cdot [CNS^-] = 1.16 \times 10^{-12}$
Ag ₄ [Fe(CN) ₆]	1.4×10^{-6}	2.2×10^{-9}	$[Ag^+]^4 \cdot [Fe(CN)_6^{4-}] = 1.5 \times 10^{-41}$
Ag ₃ [Fe(CN) ₆]	1.3×10^{-4}	2.4×10^{-7}	$[Ag^+]^3 \cdot [Fe(CN)_6^{3-}] = 9.8 \times 10^{-26}$
AgBrO ₃	1.49	6.3×10^{-3}	$[Ag^+] \cdot [BrO_3^-] = 5.77 \times 10^{-5}$
Ag ₂ CrO ₄	4.3×10^{-2}	1.3×10^{-4}	$[Ag^+]^2 \cdot [CrO_4^{2-}] = 9.0 \times 10^{-12}$
Ag ₂ S	8.7×10^{-15}	3.5×10^{-17}	$[Ag^+]^2 \cdot [S^{2-}] = 1.6 \times 10^{-49}$
PbCl ₂	11.0	3.9×10^{-2}	$[Pb^{2+}] \cdot [Cl^-]^2 = 2.4 \times 10^{-4}$
PbI ₂	6.0×10^{-1}	1.3×10^{-3}	$[Pb^{2+}] \cdot [I^-]^2 = 8.7 \times 10^{-9}$
PbSO ₄	4.5×10^{-2}	1.5×10^{-4}	$[Pb^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = 2.2 \times 10^{-8}$
PbS	7.9×10^{-13}	3.3×10^{-15}	$[Pb^{2+}] \cdot [S^{2-}] = 1.1 \times 10^{-29}$
CuS	8.8×10^{-21}	9.2×10^{-23}	$[Cu^{2+}] \cdot [S^{2-}] = 8.5 \times 10^{-45}$
CdS	8.6×10^{-13}	6.0×10^{-15}	$[Cd^{2+}] \cdot [S^{2-}] = 3.6 \times 10^{-29}$
HgS	1.4×10^{-24}	6.3×10^{-27}	$[Hg^{2+}] \cdot [S^{2-}] = 4.0 \times 10^{-53}$

附表 7 水溶液中阳离子的迁移数

化合物	温度 (°C)	浓 度 (N)								
		0.005	0.01	0.02	0.05	0.1	0.2	0.3	0.5	1.0
NaOH	25		0.203	0.197	0.189	0.183	0.177	0.174	0.169	0.163
KOH	25				0.263	0.263	0.263	0.263	0.263	0.263
HCl	0	0.847	0.846	0.844	0.839	0.834				
	18	0.832	0.833	0.833	0.834	0.835	0.837	0.838	0.840	0.844
	30		0.822	0.822	0.822					
HNO ₃	25				0.840	0.844	0.849			
LiCl	18		0.332	0.328	0.320	0.313	0.304	0.299		
NaCl	18	0.397	0.397	0.396	0.393	0.390	0.385	0.380	0.374	0.365
NaBr	18	0.395	0.395	0.395						
Na ₂ SO ₄	18		0.392	0.390	0.383					
KCl	0	0.493	0.493	0.493	0.493	0.492	0.491			
	18	0.496	0.496	0.496	0.496	0.495	0.494	0.493	0.492	0.490
KBr	25	0.496	0.496	0.496	0.496	0.496	0.496	0.495	0.491	0.488
K ₂ SO ₄	18		0.494	0.492	0.490					
RbCl	18			0.497		0.494				
CsCl	18			0.504		0.500				
NH ₄ Cl	18		0.492	0.492	0.492					
MgCl ₂	18				0.368	0.352				
CaCl ₂	20	0.440	0.432	0.424	0.413	0.404	0.395	0.389		
SrCl ₂	25		0.424	0.417	0.405	0.393	0.376	0.360	0.343	0.306
BaCl ₂	25		0.439	0.431	0.418	0.406	0.390	0.383	0.377	0.372
CuSO ₄	18			0.375	0.375	0.373	0.361	0.348	0.327	
CdSO ₄	18		0.389	0.384	0.375	0.365	0.350		0.323	0.294
AgNO ₃	18		0.471	0.471	0.471	0.471				
KNO ₃	25		0.508	0.509	0.509	0.510	0.512			

附表 8 工业用水水质参考标准*

用水工业	浑浊度 (度)	色度 (度)	总硬度 (德国度)	总碱度 (mg/L)	pH	总含盐量 (mg/L)	铁 (mg/L)	锰 (mg/L)	硅酸 (mg/L)	氯化物 (mg/L)	COD (KMnO ₄) (mg/L)
制糖	5	10	5	100	6—7	—	0.1	—	—	20	10
造纸(高级纸)	5	5	3	50	7	100	0.05 0.1	0.05	20	75	10
(一般纸)	25	15	5	100	7	200	0.2	0.1	50	75	20
(粗纸)	50	30	10	200	6.5—7.6	500	0.3	0.1	100	200	—
纺织	5	20	2	200	—	400	0.25	0.25	—	100	—
染色	5	5—20	1	100	6.5—7.5	150	0.1	0.1	15—20	4—8	10
洗毛	—	70	2	—	6.5—7.5	150	1.0	1.0	—	—	1
鞣革	20	10—100	3—7.5	200	6—8	—	0.1—0.2	0.1—0.2	—	10	—
人造纤维	0	15	2	—	7—7.5	—	0.2	—	—	—	6
粘液丝	5	5	0.5	50	6.5—7.5	100	0.05	0.03	25	5	5
透明胶片	2	2	3	—	6—8	100	0.07	—	25	10	—
合成橡胶	2	—	1	—	6.5—7.5	10	0.05	—	—	20	—
聚氯乙烯	3	—	2	—	7	150	0.3	—	—	10	—
合成染料	0.5	0	3	—	7—7.5	150	0.05	—	—	25	—
洗涤剂	6	20	5	—	6.5—8.6	150	0.3	—	—	50	—
缫丝	2	—	5—8	100	6.8—7.6	150—400	0.1—0.3	0.1	—	40	3—8

* 摘自《给水排水设计手册,第一分册(常用资料),1985,中国建筑工业出版社》。表中数据大部分为专业标准或企业标准。

附表 9 工业废水最高容许排放浓度*

序 号	有害物质或项目名称	最高容许排放浓度(mg/L)
第** 一 类 物 质	1 汞及其无机化合物	0.05(按 Hg 计)
	2 镉及其无机化合物	0.1(按 Cd 计)
	3 六价铬化合物	0.5(按 Cr 计)
	4 砷及其无机化合物	0.5(按 As)计)
	5 铅及其无机化合物	1.0(按 Pb 计)
第** 二 类 物 质	1 pH 值	6—9
	2 悬浮物(水力排灰、洗煤水、水力冲渣、尾矿水)	500
	3 生化需氧量(5 天、20℃)	60
	4 化学耗氧量(重铬酸钾法)	100
	5 硫化物	1
	6 挥发性酚	0.5
	7 氰化物(以游离氰根计)	0.5
	8 有机磷	0.5
	9 石油类	10
	10 铜及其化合物	1
	11 锌及其化合物	5
	12 氟的无机化合物	10
	13 硝基苯类	5
	14 苯胺类	3

* 摘自《工业“三废”排放试行标准 GBJ4—73》;

** “第一类物质”为在车间或处理设备排放口的浓度,不得用稀释的办法代替必要的处理;“第二类物质”为工厂排出口的浓度。

附表 10 硬水与硬度换算

1. 水的硬度

水的性质		很软水	软水	中等硬度	硬水	很硬水
总硬度	德国度	0—4°	4—8°	8—16°	16—30°	>30°
	以 CaO 计(mg/L)	0—40	40—80	80—160	160—300	>300
	以 CaCO ₃ 计(mg/L)	0—72	72—144	144—288	288—576	>576

2. 1L 水中硬度为 1 德国度的化合物含量

序 号	化合物名称	化合物含量(mg/L)
1	CaO	10.00
2	Ca	7.14
3	CaCl ₂	19.17
4	CaCO ₃	17.85
5	CaSO ₄	24.28
6	Ca(HCO ₃) ₂	28.90
7	Mg	4.34
8	MgO	7.19
9	MgCO ₃	15.00
10	MgCl ₂	16.98
11	MgSO ₄	21.47
12	Mg(HCO ₃) ₂	26.10
13	BaCl ₂	37.14
14	BaCO ₃	35.20

3. 钙、镁等离子浓度折算成硬度的系统

离 子 名 称	系 数 *	
	折合成 meq/L	折合成德国硬度
钙(Ca ²⁺ mg/L)	0.0499	0.1399
镁(Mg ²⁺ mg/L)	0.0822	0.2305
铁(Fe ²⁺ mg/L)	0.0358	0.1004
锰(Mn ²⁺ mg/L)	0.0364	0.1021
锶(Sr ²⁺ mg/L)	0.0228	0.0639
锌(Zn ²⁺ mg/L)	0.0306	0.0858

* 将水中测得的各种离子浓度值(mg/L),乘以系数后相加即为总硬度。

附表 11 原子量表(1981 年国际原子量)

元素	符号	原子量	元素	符号	原子量	元素	符号	原子量
银	Ag	107.8682	铪	Hf	178.49	铷	Rb	85.4678
铝	Al	26.98154	汞	Hg	200.59	铽	Re	186.207
氩	Ar	39.948	钬	Ho	164.9304	铑	Rh	102.9055
砷	As	74.9216	碘	I	126.9045	钌	Ru	101.07
金	Au	196.9665	铟	In	114.82	硫	S	32.06
硼	B	10.81	铱	Ir	192.22	锑	Sb	121.75
钡	Ba	137.33	钾	K	39.0983	钪	Sc	44.9559
铍	Be	9.01218	氪	Kr	83.80	硒	Se	78.96
铋	Bi	208.9804	镧	La	138.9055	硅	Si	28.0855
溴	Br	79.904	锂	Li	6.941	钐	Sm	150.36
碳	C	12.011	镥	Lu	174.967	锡	Sn	118.69
钙	Ca	40.08	镁	Mg	24.305	锶	Sr	87.62
镉	Cd	112.41	锰	Mn	54.9380	钽	Ta	180.9479
铈	Ce	140.12	钼	Mo	95.94	铥	Tb	158.9254
氯	Cl	35.453	氮	N	14.0067	碲	Te	127.60
钴	Co	58.9332	钠	Na	22.98977	钍	Th	232.0381
铬	Cr	51.996	铌	Nb	92.9064	钛	Ti	47.88
铯	Cs	132.9054	钕	Nd	144.24	铊	Tl	204.383
铜	Cu	63.546	氖	Ne	20.179	铥	Tm	168.9342
镧	Dy	162.50	镍	Ni	58.69	铀	U	238.0289
铒	Er	167.26	铈	Np	237.0482	钒	V	50.9415
铕	Eu	151.96	氧	O	15.9994	钨	W	183.85
氟	F	18.998403	铑	Os	190.2	氙	Xe	131.29
铁	Fe	55.847	磷	P	30.97376	钇	Y	88.9059
镓	Ga	69.72	铅	Pb	207.2	镱	Yb	173.04
钆	Gd	157.25	钡	Pd	106.42	锌	Zn	65.38
锗	Ge	72.59	镨	Pr	140.9077	锆	Zr	91.22
氢	H	1.00794	铂	Pt	195.09			
氦	He	4.00260	镉	Ra	226.0254			

后 记

本书是在石松研究员直接指导下编写而成的。石松研究员是我国电渗析技术开发研究的创始人之一,从 1958 年开始,长期坚持电渗析理论研究与应用实践,是我国膜科学和技术领域中有突出贡献的学者。1982 年石松研究员曾拟出了本书的五章编写提纲,后经各位编写者讨论,并经过多年的编修过程,内容扩展到现在成书的九章。本书成稿后,又悉心阅读全稿,对各章都提出了宝贵意见,在此谨向石松研究员表示衷心的感谢。国家海洋局杭州水处理技术研究开发中心主任程义方高级工程师对本书的编写非常关心和支持,曾将其纳入年度工作计划进行督促和检查,并在时间上给予保证。北京电力设计院冯敏高级工程师审阅了初稿,本单位电渗析专业组的同事也提出过建议,李洪才工程师花了大量时间誊写了书稿。对于这些同志的指导和帮助也深表谢意。

还须说明,本书在理论叙述部分使用的一些物理量单位,如 N , gal, atm 等,按国标的新规定为废除单位,考虑到本书引用的数据的产生时间早于这个规定或产生数据的仪器仍为旧制,故本书仍然沿用,但在书中对其与相应单位的换算关系作了说明。

本书虽经多次修改,限于业务水平,错误之处仍在所难免,尚祈广大读者批评指正。

张 维 润

国家海洋局杭州

水处理技术研究开发中心